Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr E Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien — E G Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co, Niagara-Falls N Y — Dr H Alexander, Chemiker, Berlin — Dr. P Askenasy, Direktor des Konsortiums für elektrochemische Industrie, Nürnberg. — H Becker, Herausgeber von „L'Industrie électrochimique", Paris — Anson G Betts, Elektrometallurg, Troy, N Y — Geheimer Regierungs-Rat Dr W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J Bronn, Chemiker, Berlin-Wilmersdorf — D Chiaraviglio, Ingenieur, Avigliana, Turin — Geheimer Regierungs-Rat Dr A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist", London — Dr F Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr J Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin — Dr G Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A-G, Berlin — Dr P Ferchland, Berlin — A J Fitz-Gerald, Chemiker der International Acheson Graphite Co, Niagara-Falls, N Y — H Gall, Direktor der Societe d'Electrochimie, Paris — G Gin, Elektrometallurg, Paris — Dr Ing F E Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen — Dr. F Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe — Dr C Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart — Dr G Hausdorff, vereidigter Chemiker, Essen — Dr M Huth, Chemiker der Siemens & Halske A G, Berlin — J B C Kershaw, F I C Elektrochemiker, London — Staatsrat A Krakau, Professor am elektrotechn Institut, St. Petersburg — Dr H Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem Industrie, Turgi — Dr M Le Blanc, Professor an der Techn Hochschule, Karlsruhe — Dr R Lorenz, Professor am eidgen Polytechnikum, Zürich — Dr R Lucion, Direktor von Solvay & Co, Brüssel — Dr Ing O v Miller, Kgl Baurat, München — A Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie", Paris — Dr A Miolati, Professor am Kgl italienischen Gewerbemuseum, Turin — Reg-Rat A Nettel, Mitglied des Patentamtes, Berlin — Dr B Neumann, Professor an der Techn Hochschule, Darmstadt. — Dr K Norden, Ingenieur, Berlin — H Nissenson, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg — Dr W Palmaer, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm — Dr F Peters, Dozent an der Königl Bergakademie, Berlin — Dr W Pfanhauser, Fabrikant, Wien — Dr P Rehländer, Chemiker, Berlin-Halensee — Dr J W Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa — A J Rossi, Elektrometallurg, New York — Dr Ing M Schlötter, Chemiker, Bernburg — E Stassano, Elektrochemiker, Rom — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New York — M v Uslar, Dipl Hütteningenieur der Siemens & Halske A G, Berlin — Dr J Zellner, Professor an der Staatsgewerbeschule, Bielitz — Dr Th Zettel, Elektrochemiker, Wien

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G, Berlin

XXI. Band.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1905.

Die

Elektrolyse geschmolzener Salze.

Zweiter Teil:

Das Gesetz von Faraday; die Überführung und Wanderung der Ionen; das Leitvermögen.

Von

Richard Lorenz,

Dr. phil., o. Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie am eidg. Polytechnikum in Zürich.

Mit 59 in den Text gedruckten Abbildungen.

Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1905.

Vorwort.

In dem vorliegenden zweiten Teil der Monographie „Die Elektrolyse geschmolzener Salze“ habe ich alles uber das Faradaysche Gesetz, die Überführung und Wanderung der Ionen und uber das Leitvermogen bekannt Gewordene zusammengestellt. Ich hoffe, keine wesentliche Arbeit ubersehen zu haben. Während in dem ersten Teil („Monographien über angewandte Elektrochemie“, Bd. XX, Halle a. S. 1905), welcher sich mit den präparativen Tatsachen beschäftigt, eine Anordnung des Materials nach Elementen und Verbindungen zulassig war, erwies es sich als zweckmassig, in diesem Teile die Ordnung nach den Gesichtspunkten der systematischen Elektrochemie zu treffen. Es ist also hier eine Elektrochemie des geschmolzenen Zustandes geschrieben, die in dem folgenden (dritten) Teile: „Elektromotorische Kräfte“ zu Ende geführt werden wird. Eine derartige Zusammenstellung existiert meines Wissens bisher nicht und dürfte daher vielleicht willkommen sein. Durch die grossen und grundlegenden Erkenntnisse und Entdeckungen der letzten Dezennien ist die theoretische Elektrochemie wesentlich auf dem Gebiete der wässerigen Losungen gefördert worden und demgegenüber scheint die Erforschung der Elektrolyse des schmelzflussigen Zustandes fast in Vergessenheit gekommen zu sein. Vielleicht wird es manchem wie ein Blick in eine fremde Welt vorkommen, wenn er sich hier zum ersten Male dem gesamten Tatsachenmaterial einer Elektrochemie des schmelzflüssigen Zustandes gegenuber befindet. Freilich wird man dann anderseits bald bemerken, dass nicht alles so wohlgefügt ist, wie bei den Lösungen. In dem einen Falle ist eben das Lehrgebäude der Vollendung nahe, während es in dem anderen kaum in den Grundrissen fertig ist. Einer der Grunde hierfür liegt vielleicht in den grösseren experimentellen Schwierigkeiten auf diesem Gebiete, welche ein Hemmnis für den rascheren Fortschritt bildeten Manche Storungen treten hier hervor, deren Erkenntnis eben erst begonnen hat. Durch die Entdeckung der sogen. „Metallnebel“ ist es möglich geworden, diese im grossen und ganzen zu übersehen und in einzelnen Fällen

erschöpfend zu behandeln Die Methodik der experimentellen Handhabung geschmolzener Salze klart sich in allen ihren Teilen mehr und mehr ab, so dass wohl die Zeit nicht mehr fern sein wird, wo man auch auf diesem Gebiete quantitative und von theoretischen Gesichtspunkten geleitete Arbeit in grosserer Zahl erwarten darf. Wenn es mir nicht bloss gelungen ware zu zeigen, was in dieser Hinsicht schon vorliegt, sondern wenn dieses Buch auch dazu beitragen wurde, die Einsicht zu verbreiten, dass noch recht viel zu tun ubrig ist, und wenn es vielleicht zur Mitarbeit an diesem schonen Gegenstande ermunterte, so ware das der schonste Lohn meiner Arbeit

Zurich, Pfingsten 1905.

Richard Lorenz.

Inhaltsverzeichnis.

Die Elektrolyse geschmolzener Salze

Zweiter Teil: Das Gesetz von Faraday; die Überführung und Wanderu der Ionen; das Leitvermögen.

Seite

Figurenverzeichnis.

Seite

Druckfehler und Verbesserungen an den Zitaten.

Seite 1, Zeile 17 von unten: nach Bd. 33 ergänze S 306, 433, 481 [1834].

„ 8, „ 3 „ oben nach S. 158 ergänze: „Chem. Centralbl" 1898, Bd. 1, S. 600

„ 17, „ 5 „ unten anstatt „Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch" lies „Jahresberichte f Chemie"

„ 44, „ 21 „ oben: nach [1897] ergänze: „Zeitschr f Elektrochem", Bd 4, S. 63 [1897].

„ 44, „ 14 „ unten: anstatt Nr. 11 lies: S. 411

„ 44, „ 9 „ „ „ Bd. 29 lies Bd. 20

„ 47, „ 21 „ „ „ S. 147 ff lies. S. 117 ff.

„ 47, „ 22 „ „ „ Max Müller lies W. Müller

„ 48, „ 3 „ oben „ „Ann d Chemie", Bd. 45, S. 123 lies „Dingl. polyt. Journ", Bd. 88, S. 158 [1843] und „Göttg. gelehrte Anz" 1842, Nr. 179 u. 180

„ 48, „ 6 „ „ nach S. 463 ergänze. [1846] und „Compt rend", Bd 22, S. 339 [1846]

„ 50, „ 16 „ unten: anstatt Heft 3 u. 4 lies S. 68 u 91.

„ 51, „ 3 „ „ „ S 362 lies. S. 361.

„ 51, „ 2 „ „ „ 1901, S 697 lies: Bd 40, S. 697 [1901]

„ 58, „ 13 u 12 von unten. anstatt „Pogg Ann. d Phys" lies: „Ann d. Chemie".

„ 60, „ 3 von oben: anstatt 1903 lies: 1894.

„ 61, „ 21 „ „ „ [1903] lies [1902].

„ 61, „ 6 „ unten „ S. 341 lies: S. 431

„ 66, „ 16 „ „ „ Guntz („Compt. rend.", Bd. 112, S 1212) setze: Guntz („Compt rend.", Bd 112, S. 861 [1891]; „Chem. Centralbl" 1891, Bd 1, S 960, „Compt rend.", Bd. 112, S 1212 [1891]; „Chem. Centralbl." 1891, Bd. 2, S 152, „Compt. rend.", Bd. 113, S 72 [1891]; „Chem. Centralblatt" 1891, Bd. 2, S 418).

„ 72, „ 4 „ oben. nach Bd. 3 ergänze: S 115.

„ 98, „ 5 „ unten: anstatt Bd. 20 lies: Bd. 10.

„ 106, „ 15 „ „ „ S. 447 lies: S. 442

„ 119, „ 12 „ „ „ S 390 lies: S 389

„ 124, „ 5 „ „ „ S. 40 lies: S. 1

„ 127, „ 2 „ „ „ S. 391 lies: S 389

„ 143, „ 6 „ oben: „ 24 [1885], 1 lies. Bd 24, S. 1 [1885]

„ 148, „ 2 „ unten: „ S 24 lies: S. 26 und ergänze [1885]

„ 164, „ 7 „ oben: „ S. 403 lies: S 389 und ergänze [1844]

„ 177, „ 20 „ „ „ [1891] lies: [1892].

„ 182, „ 5 „ unten. nach Bd. 31 ergänze: S. 225 [1834].

„ 186, „ 12 „ oben: anstatt III. Sé., T. XV, 1845 setze (3), Bd 15, S 498 [1845].

„ 193, „ 7 „ „ anstatt [1871] lies [1872]

„ 218, „ 7 „ unten. nach Bd. 32 ergänze. S. 330, 713 [1851] und „Jahresber. f. Chemie" 1851, S. 12

„ 229, „ 11 „ „ anstatt S 471 lies. S. 470 und ergänze [1800].

„ 229, „ 9 „ „ „ S. 240 lies S 247

„ 239, „ 4 „ oben: „ Bd. 190 lies: Bd. 109

A.

Das Gesetz von Faraday.

---

1. Die Begründung des Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion bei der Elektrolyse geschmolzener Salze durch Faraday.

Faraday hat das seinen Namen tragende elektrolytische Gesetz gleichzeitig ebensowohl an wässerigen Lösungen wie an geschmolzenen Salzen entdeckt. Seine Untersuchungen „Ueber die Bestimmtheit und den Bereich der elektrochemischen Zersetzung“ sind 1834 niedergelegt in den „Philosophical Transactions of the Royal Society of London“ (siehe auch „Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften“, Nr. 87, S. 75, und „Pogg. Ann. d. Physik“, Bd. 33). Sein Gesetz drückte er mit den Worten aus: „Die chemische Kraft eines elektrischen Stromes ist direkt proportional der absoluten Menge der durch den elektrolytischen Trog hindurchgegangenen Elektrizität.“ Er betrachtet das Gesetz zunächst als erwiesen für die Zusammensetzung des Wassers und eine Reihe anderer Substanzen, wesentlich wässeriger Lösungen. Dann geht er dazu über, es an der Elektrolyse geschmolzener Salze zu erweisen. Der Ideengang, der ihn zu dieser Prüfung veranlasst, ist folgender: „Bei der Elektrolyse der vorgenannten Fälle ist das vorhandene Wasser als unwirksam angenommen worden, um aber jeden Zweifel, der aus der Gegenwart desselben entspringen könnte, zu vermeiden, suchte ich Substanzen auf, die ganz frei von demselben sind.“

Die Versuche Faradays wurden in kleinen, einseitig geschlossenen Glasröhrchen ausgeführt, in welchen eine Kathode aus Platin eingeschmolzen war. Die Platinkathode, welche mit den abgeschiedenen Metallen meist eine Legierung bildete, wurde von

und nach den Versuchen gewogen. Gleichzeitig in den Stromkreis eingeschaltet war das von ihm vorher auf das genaueste studierte saure Knallgascoulombmeter. Aus der im Knallgascoulombmeter abgeschiedenen Gasmenge berechnet Faraday die Gewichtsmenge des darin zersetzten Wassers. Er vergleicht dann die so gefundene Gewichtsmenge Wasser mit der ausgeschiedenen Gewichtsmenge Metall und erhält unter Zugrundelegung des Äquivalentes des Wassers das Äquivalent des elektrolytisch abgeschiedenen Metalles. Das so gefundene Äquivalent vergleicht er dann mit den damals bekannten Äquivalenten der betreffenden Stoffe und findet so die erwartete Übereinstimmung mehr oder minder vollkommen erfüllt. Zur Erläuterung der Art seiner Versuche teilt er einen derselben ausführlich mit, er bezieht sich auf die Abscheidung des Zinns aus geschmolzenem Zinnchlorür: „Die negative Elektrode wog anfangs 20 gran, nach dem Versuch wog sie mit ihrem Knopf von Legierung 23,2 gran Das durch den elektrischen Strom an der Kathode entwickelte Zinn wog demnach 3,2 gran. Die Menge des in dem Voltameter gesammelten Sauerstoffes und Wasserstoffes war 3,58 Kubikzoll. Da 100 Kubikzoll Wasserstoff und Sauerstoff in dem zur Wasserbildung erforderlichen Verhältnis etwa 12,92 gran wiegen, so wurden die 3,85 Kubikzoll 0,49742 gran wiegen, und dies wäre demnach das Gewicht des Wassers, welches derselbe elektrische Strom zersetzte, der im stande war, so viel Zinnchlorür, als 5,2 gran metallischen Zinns liefert, zu zersetzen. Nun ist $0{,}49742 : 3{,}2 = 9 : x$, wobei 9 das Äquivalent des Wassers bedeutet und x das gesuchte Äquivalent des abgeschiedenen Metalls Es ergibt sich in diesem Falle $x = 57{,}9$, welche Zahl das Gewicht des Zinns sein würde, wenn der Versuch fehlerfrei angestellt und die elektrochemische Zersetzung in diesem Falle auch bestimmt wäre. In einigen chemischen Werken wird das Äquivalent zu 58 angegeben, in anderen zu 57,9. Beide kommen dem obigen Resultat so nahe, und der Versuch selbst ist in geringen Ursachen so wenig der Veränderung unterworfen, dass die Zahlen wenig Zweifel übrig lassen, hinsichtlich der Anwendbarkeit des Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion in diesem und in allen ähnlichen Fällen der elektrolytischen Zersetzung. Nicht oft habe ich bei diesen Zahlen eine solche Übereinstimmung erhalten wie in dem angeführten Fall. Bei vier Versuchen schwankten die im Voltameter (Coulombmeter) entwickelten Gasmengen von 2,95 bis 10,29 Kubikzoll. Das Mittel aus diesen vier Versuchen gab 58,53 für das elektrochemische Äquivalent des Zinns. Das nach den Versuchen übrig gebliebene Chlorzinn war reines Chlorür, und keiner wird nur einen

Augenblick zweifeln, dass an der Anode das Äquivalent Chlor entbunden wird, da sich als sekundares Resultat Zinnchlorid bildete und entwich.“

Der Apparat, in welchem diese Versuche ausgefuhrt wurden, ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Faraday untersuchte des weiteren eine Reihe anderer geschmolzener Salze und erhielt folgende Resultate:

Bleichlorid. Die Kathode bestand aus Platin, als Anode ist Platin hier nicht anwendbar. Hier fand Faraday in dem Graphit ein geeignetes Material, das mit Sicherheit als positive Elektrode in geschmolzenen Chloriden, Jodiden u. a. angewendet werden kann Die Halogene wirken nicht auf den Graphit ein und dieser nicht auf die geschmolzenen Halogensalze. Das Mittel aus drei Versuchen ergab die Zahl 100,85 als Äquivalent für das Blei. (Das Äquivalent des Bleis ist 103,45.)

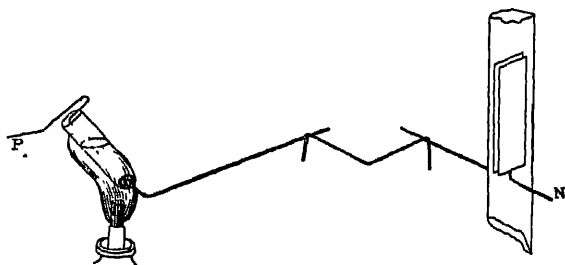



Fig. 1.

Bleioxyd. Die Substanz wurde durch Glühen von Bleinitrat in einem Platintiegel von Faraday dargestellt und zur Elektrolyse in einem Porzellantiegel im Kohlenfeuer geschmolzen. Um das geschmolzene Blei unter der Oberfläche abzuscheiden, wurde die in den Tiegel gesenkte Platinkathode in ein Rohr aus grünem Glase eingeschmolzen, so dass nur der Platinknopf herausragte (Fig. 2).

Fig 2

Als Anode diente ein Platindraht, der von Sauerstoff nicht angegriffen wurde. Bei diesem Versuche erhielt Faraday das Äquivalent 93,17.

Borsaures Blei. An der Kathode wird Blei, an der Anode Sauerstoff ausgeschieden. Die Sauerstoffblasen bleiben, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, an der Anode hängen. Das Äquivalent ergab sich zu 101,29.

Bleijodid. Die Versuche wurden wieder in Glasröhrchen ausgeführt, als Anode diente Platin oder Graphit. Das erhaltene Bleiäquivalent betrug 75,46 und 73,45. Die Nichtübereinstimmung dieser Zahlen mit dem elektrolytischen Gesetz führt Faraday auf die Bildung von Bleihyperjodid an der Anode zurück, das sich in der Schmelze auflöst, zur Kathode diffundiert und dort sich mit abgeschiedenem Metall zu Bleijodid verbindet (vergl. auch Abschnitt: „Von den Störungen der Elektrolyse") Durch Vergrösserung des Elektrodenabstandes konnte Faraday die Resultate verbessern. Er erhielt dann als Äquivalentzahl für das Blei: 89,04.

Faraday beseitigte dann bei seinen weiteren Untersuchungen die Störungen der elektrolytischen Vorgänge, welche er gefunden hatte, dadurch, dass er Anoden aus den gleichen Metallen wählte, wie sie sich bei der Elektrolyse an der Kathode abschieden. Er untersuchte also Systeme von der Anordnung:

Metall | geschmolzenes Salz | Metall.

Folgende Versuche teilt er mit:

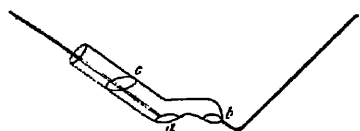



Fig 3.

Chlorsilber zwischen Silberelektroden. An der negativen Elektrode wurde Silber abgeschieden, die positive löste sich auf. Die Kathode wurde während des Versuches regelmässig und stetig aus dem Elektrolyten herausgezogen, so dass die sich abscheidenden Silberkristalle keine metallische Verbindung von der Kathode zur Anode herstellen konnten. Das von der negativen Elektrode in Portionen wiederholt abgenommene Gemenge von Silberchlorid und metallischem Silber wurde zur Entfernung des Chlorids mit Ammoniak digeriert und das zurückbleibende metallische Silber gewogen. Das an der Kathode reduzierte Metall betrug genau so viel als das an der Anode gelöste und beides war so nahe als möglich gleich dem Äquivalent des im Coulombmeter zersetzten Wassers.

Bleichlorid zwischen Bleielektroden. Der Versuch wurde in einer grünen Glasröhre (siehe Fig. 3) ausgeführt. In den Boden dieser Röhre war der gewogene Platindraht eingeschmolzen, dann die Röhre etwa einen halben Zoll von ihrem geschlossenen Ende entfernt unter einem Winkel gebogen und endlich der Teil zwischen dem Knie und dem Ende, nachdem er weich gemacht worden, etwas in die Höhe gezogen, um eine Brücke für zwei kleine Mulden *a* und *b* in der Röhre zu bilden. Bei diesen Versuchen hatte die positive Elektrode gerade so viel Blei

verloren, als die negative gewonnen hatte. Als Äquivalent ergab sich 101,5.

Bleijodid zwischen Bleielektroden. Ein gleicher Versuch mit dem Jodid angestellt ergab das Äquivalent 103,5.

Zinnchlorür zwischen Zinnelektroden. Das Äquivalent ergab sich zu 59.

2. Das elektrolytische Äquivalent und die Stromausbeute.

Bezeichnet m die von dem konstanten Strome i in der Zeit t abgeschiedene Substanzmenge, so lautet der mathematische Ausdruck des Gesetzes von Faraday: $m = c \cdot i \cdot t$. Die Grösse c ist für jeden Stoff, sofern dessen Valenz nicht wechselt, eine Konstante, von Stoff zu Stoff aber eine verschiedene Grosse, welche das elektrolytische Äquivalent des betreffenden Stoffes genannt wird; $i \cdot t$ ist die Elektrizitätsmenge ausgedruckt in Ampère-Sekunden, -Minuten oder -Stunden. Das elektrolytische Äquivalent wird in Milligramm oder Gramm angegeben. Die für die einzelnen Stoffe verschiedenen Konstanten c_1, c_2, c_3 u. s. w. verhalten sich wie die chemischen Äquivalente derselben. Da das chemische Äquivalent nichts anderes ist als der Quotient aus der Wertigkeit n in das Atomgewicht A, so kann geschrieben werden: $c = f \cdot \frac{A}{n}$, wenn mit f der betreffende Proportionalitätsfaktor bezeichnet wird, und demgemäss lautet das Faradaysche Gesetz $m = f \cdot \frac{A}{n} \cdot i \cdot t$. Wie man sieht, stellt nunmehr f die für alle Substanzen gemeinsame, ohne Unterschied ihrer Wertigkeit gultige Universalkonstante des Faradayschen Gesetzes dar, welche die Anzahl Gramm-Äquivalente ausdrückt, die von der Einheit der Strommenge ausgeschieden wird. Der Wert von f ist 0,00001036 Gramm-Äquivalente. Der reziproke Wert der Zahl f wird zur Erinnerung an Faraday mit dem Buchstaben F bezeichnet. Er stellt die Strommenge dar, von welcher ein Gramm-Äquivalent irgend eines Stoffes ausgeschieden wird. Dieselbe beträgt 96540 Coulombs. Nach Th. W. Richards („Zeitschr. f. physik. Chemie“, Bd. 41, S. 302 [1902]) beträgt der Wert der Zahl F 96580 Coulombs.

Durch störende Einflüsse aller Art, Neben- oder Gegenreaktionen während der elektrolytischen Prozesse wird im allgemeinen nicht jene Menge eines bestimmten Stoffes tatsächlich an den Elektroden zu gewinnen sein, welche ursprünglich ausgeschieden wird, resp.

sich nach dem Faradayschen Gesetze berechnet. Bezeichnet man die unter den betreffenden Elektrolysierbedingungen hiernach erwartete Menge mit m_0, die tatsachlich erhaltene Menge mit m_1, dann fuhrt das Verhältnis dieser beiden Grossen $a = \frac{m_1}{m_0}$ den Namen Stromausbeute. Das Produkt $100 \cdot a$ gibt die Stromausbeute in Prozenten an. Fur den reziproken Wert von a gebraucht R. Lorenz den Namen Stromverlust. Die Ursache von Stromverlusten bei der Elektrolyse liegt nicht etwa in einer nur annähernden Gultigkeit des Faradayschen Gesetzes, vielmehr ist dieses als ein vollständig strenges zu betrachten (Ostwald, „Lehrbuch d. allgem. Chemie", Bd. 2, S. 581). Wahrend jedoch die Stromverluste bei der Elektrolyse wässeriger Losungen fast lediglich auf die Ausbildung von Nebenreaktionen zurückzuführen sind, treten bei der Elektrolyse geschmolzener Salze eine Reihe eigentümlicher Erscheinungen zu Tage, die meist mit der Anwendung der höheren Temperaturen zusammenhängen, dann aber auch in einigen Besonderheiten der Eigenschaften der Schmelze liegen Die Stromverluste bei der Elektrolyse geschmolzener Salze sind zurückzuführen auf Verdampfung der abgeschiedenen Stoffe, auf Wiedervereinigung derselben zu dem Ausgangsprodukt, sowie auf Reaktionen mit den Schmelzen, und sie werden später ausführlicher in dieser Schrift besprochen werden (vergl. die folgenden Kapitel) Faraday führte z. B. die Verluste an Blei bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleioxyd darauf zurück, dass mit Sauerstoff beladenes und gesättigtes Bleioxyd aus dem Bereich der Anode zur Kathode diffundiert und sich dort mit dem sich abscheidenden Blei zu Bleioxyd vereinigt Bei der Elektrolyse von Bleijodid hingegen nimmt er, wie erwahnt, an (siehe oben), dass sich an der Anode ein Bleihyperjodid bildet, das zur Kathode diffundiert und dort sich mit dem ausscheidenden Blei zu Bleijodid vereinigt.

Es ist sehr interessant, Faradays Versuche, besonders im Hinblick auf spätere Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Salze, vom Standpunkt der Stromausbeute aus zu betrachten. Sie sind in der nachstehenden Tabelle (S. 7) daraufhin umgerechnet.

So wenig die Zahlen Faradays, mit Ausnahme vielleicht der beiden letzten, den Anforderungen genügen wurden, die wir heute an die Genauigkeit der Übereinstimmung mit dem elektrolytischen Gesetz stellen, so legen sie im Lichte derjenigen Tatsachen, die wir heute über die Ursache der Störungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze kennen (siehe die folgenden Kapitel), ein glanzendes Zeugnis

	Gefundenes Äquivalent	Modernes Atomgewicht ($O = 16$)	Stromausbeute Prozent	Bemerkungen
1. 791 Zinnchlorür	57,9	119,0	97,3	
2. 792 „ „	58,53	119,0	98,3	
3. 795 Bleichlorid	100,85	206,9	97,4	
4. 798 Bleioxyd	93,17	206,9	90,0	
5. 799 borsaures Blei	101,29	206,9	97,9	
6. 802 Bleijodid	75,46	206,9	72,9	
7. 802 „ „	73,45	206,9	71,0	
8. 803 „ „	89,04	206,9	86,0	mit vergrössertem Elektrodenabstand.
9. 817 Bleichlorid	101,5	206,9	98,1	mit einer Anode von geschmolzenem Blei
10. 818 Bleijodid	103,5	206,9	100,04	desgl
11. 819 Zinnchlorur	59,0	119,0	99,1	mit einer Anode von geschmolzenem Zinn

Die Zahlen der zweiten Kolonne bedeuten die Paragraphe aus Faradays Untersuchungen, nach „Ostwalds Klassiker“, Nr. 87.

fur die eminente Experimentierkunst des grossen Forschers ab, der es verstand, mit so einfachen Hilfsmitteln, wie er sie beschreibt, Stromausbeuten zu erzielen, die sich zwischen 91 und 100 % bewegen. Diese Erfolge sind im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass Faraday als Heizquelle glucklicherweise nur eine Weingeistlampe benutzte. Hätte Faraday unwillkürlich bei höheren Temperaturen gearbeitet, so wäre die Übereinstimmung seiner Zahlen eine ganz erheblich schlechtere geworden.

Bis vor wenigen Jahren finden wir in der Literatur keine einzige Untersuchung, in welcher die Frage des Zusammenhanges der Stromausbeute mit den Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze störend in den Verlauf derselben eingreifen, systematisch behandelt worden wäre, hingegen findet man in verschiedenen Arbeiten sehr wohl einige, mehr oder minder gelegentliche Angaben über Stromausbeute und Stromverluste, die vielfach sehr lehrreich sind und teilweise die Basis für die neueren Untersuchungen abgegeben haben. So hat Bunsen nicht verabsäumt, in seinen klassischen Arbeiten über die Abscheidung der Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle aus ihren geschmolzenen Salzen wiederholt die erzielten Stromausbeuten anzugeben. Bei der Abscheidung des Magnesiums (siehe Teil I) erhielt er 2,450 g Metall anstatt der berechneten Menge von 4,096 g, was einer Stromausbeute von 59,8 %

entspricht Ferner gibt er an, bei der Ausbringung des Ceriums (siehe Teil I) $^2/_3$ der theoretischen Menge erhalten zu haben. Guntz erhielt („Zeitschr. f. angew. Chemie“ 1898, S. 158) bei seinen Versuchen der Abscheidung des Lithiums mit einer Stromstärke von 60 bis 80 Amp. in 2 Stunden 25 g des Metalles, entsprechend einer Stromausbeute von etwa 60 bis 79 %. Borchers erhielt bei seinen Versuchen zur Abscheidung der Erdalkalimetalle durch schmelzflüssige Elektrolyse (siehe Teil I) bei Calcium 2 % Stromausbeute, Strontium 5 %, Barium 1 % Bei früheren Versuchen der Abscheidung des Calciums erhielt Borchers 20 % Stromausbeute. Öttel gibt an, dass bei der Abscheidung des Magnesiums (siehe Teil I) nach der von ihm beschriebenen Methode 90 bis 95 % Stromausbeute erhalten werden. Bei ihren Versuchen der Abscheidung der Metalle der seltenen Erden erhielten Muthmann, Hofer und Weiss („Ann. d Chemie“, Bd. 320, S 231 [1901]) bei Neodym 36 % Stromausbeute. Auch in der Praxis gestalten sich die Verhältnisse nicht viel anders. So erhält man nach L Grabau bei der Abscheidung von metallischem Natrium (siehe Teil I) aus einem Gemisch von geschmolzenem $NaCl$, $SrCl_2$ und KCl 95 % Stromausbeute, bei der Abscheidung dieses Metalles aus einem Gemisch von $NaCl$ und $SrCl_2$ nur 50 % Hammerschmidt erwähnt („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 4, S. 54 [1897]), dass bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumchlorid mit Bleikathoden in Zellen, bei welchen 1000 Amp. Stromstärke angewendet werden, eine Stromausbeute von 80 % erhalten werden. Rogers erhielt bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz (siehe Teil I) mit Bleikathoden mit 77 Amp. in 2 Stunden bei Anwendung von 0,470 kg Blei eine Legierung mit 17 % Natrium, was einer Stromausbeute von etwa 72 % entsprechen würde. Bei Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Zinn von 0,104 kg erhielt er unter denselben Verhältnissen eine Legierung mit 45 bis 50 % Natrium, was einer Stromausbeute von 64 bis 78 % entspricht. Nach einer Angabe von Haber werden bei der Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron nach dem Verfahren von Castner etwa 40 % Stromausbeute an Natrium erhalten. Hingegen soll nach Angabe von Haber der Ackerprozess, bei welchem geschmolzenes Kochsalz mit einer Kathode von zirkulierendem geschmolzenen Blei elektrolysiert wird, eine Stromausbeute von 90 bis 100 % liefern. Der Darling-Prozess liefert nach Haber eine Stromausbeute von 50 %. Auch der Aluminiumprozess arbeitet nicht mit den von dem Faradayschen Gesetz geforderten Ausbeuten. In ihrer ausführlichen Arbeit hierüber erhielten Haber und Geipert („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 8,

S. 1, 26, 609 [1902]) mit 50 Amp. Stromstärke in 1 Stunde bei den Vorversuchen 4 bis 5 g Metall, was einer Stromausbeute von 25 % entspricht. Bei den Hauptversuchen in grösseren Dimensionen und mit grosserer Stromstarke erhielten sie der Reihe nach 54,3, 44,84 43,56 % Stromausbeute. Nach Haber soll der Aluminiumprozess in Amerika 71 % Stromausbeute liefern. Nach R. Lorenz werden bei einem kleineren Aluminiumwerk 40 bis 50 % Stromausbeute erhalten.

Eine etwas ausführlichere Beobachtungsreihe über Stromausbeuten bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes rührt von F Quincke („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 36, S. 270 [1889]) her. Der Strom wurde gleichzeitig mit der Elektrolyse von geschmolzenem Kupferchlorur, die zur Untersuchung kam, durch ein Kupfer- und ein Silbercoulombmeter geleitet. Die spiralförmigen Kupferdrähte wurden bei Versuch 2 (siehe die folgende Tabelle) durch Eintauchen in eine geschmolzene Mischung von Natriumchlorid und Kaliumchlorid, bei Versuch 4 durch Abspülen mit nicht zu starker Salzsaure, sonst durch mehrstundiges Liegen in kalter Ammoniakflüssigkeit vom anhaftenden Kupferchlorür behufs Wägung befreit. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst. In dieser Tabelle gibt die vierte Spalte die Kupfermenge an, welche der Gewichtszunahme der Silberkathode des Silbervoltameters äquivalent ist.

Nr.	Strom		Kupfer berechnet	Kupferchlorür		Stromausbeute	
	Dauer Min	Stärke Amp	g	Anode g	Kathode g	Anode	Kathode
1	30	0,6001	0,3544	0,6585	0,4681	1,858	1,320
2	20	0,4804	0,1891	0,2810	0,0927	1,486	0,490
3	10	0,3944	0,0776	0,1704	0,1065	2,195	1,372
4	10	0,4572	0,0900	0,2383	0,0100	2,648	0,111

Die Schwankungen dieser Resultate rühren nach F. Quincke zum Teil von einer Auflösung der Kupferelektroden in dem an der Anode bei dieser Elektrolyse sich bildenden Kupferchlorid her. Nach einstündigem Eintauchen ohne Stromdurchgang von Kupfer in geschmolzenes Kupferchlorid erhielt Quincke einen Gewichtsverlust von 0,2033 und 0,2790 an den Kupferdrähten. Nach F. Quincke kann nach diesen Resultaten die Elektrolyse von geschmolzenem Kupferchlorür nicht zur Bestimmung des elektrolytischen Äquivalents von Kupfer benutzt werden.

Wie aus diesem hier möglichst vollständig zusammengestellten Zahlenmaterial hervorgeht, sind die Angaben über die Strom-

ausbeute, welche sich bis auf neuere Zeit in der Literatur vorfinden, insbesondere auch gegenüber der grossen Zahl elektrolytischer Versuche, die an geschmolzenen Salzen von den verschiedensten Forschern und Praktikern durchgeführt worden sind, ausserordentlich spärliche. Einerseits begnügten sich wohl die meisten Arbeiter auf diesem Gebiete mit der Freude, irgend ein Metall aus dem Schmelzfluss elektrolytisch abgeschieden zu haben, anderseits mag bei den technischen Verfahren die Angabe der Stromausbeute oft genug absichtlich unterblieben sein, denn diese Angabe wurde hier oft ein vernichtendes Urteil über das zum Patent angemeldete Verfahren sprechen. **Wer aber etwa, von der Elektrolyse wässeriger Lösungen ausgehend, zum erstenmal in das Gebiet der Stromausbeuten bei der Elektrolyse geschmolzener Salze hinübersieht, den muss es mit Staunen und Verwunderung erfüllen, wenn er gewahr wird, wie geringfügig hier oft die Resultate sind, welche man erhält.** Unwillkürlich wird man zu der Anschauung gedrängt, dass hier Verhältnisse vorliegen müssen, wie sie bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen nicht oder doch nur in einigen ganz exceptionellen Fällen vorkommen. Um so merkwürdiger muss es erscheinen, dass die Wissenschaft 60 Jahre lang an diesen Verhältnissen vorbeigegangen ist, ohne nach den Ursachen so gewaltiger Stromverluste, wie sie hier vorkommen, systematisch zu fragen.

Vom Standpunkt einer derartigen Inangriffnahme des bezeichneten Problems musste zunächst die Frage aufgeworfen werden, ob es möglich sei, die grosse Zahl bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze verwendeten oder vorgeschlagenen Apparate, deren Form einen deutlichen Einfluss auf die Grösse des Stromverlustes erkennen liessen, unter einheitliche prinzipielle Gesichtspunkte zu ordnen. Gewänne man auf diese Weise bestimmte Typen, so würde dann die Untersuchung der verschiedenen Einflüsse, wie etwa Temperatur, Stromdichte, Natur der Schmelze u. a., an diesen zu studieren sein, und so würde sich vielleicht der Mechanismus der Stromverluste ergeben. In der Tat ist diese Art der Inangriffnahme des Problems inzwischen der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, über welche im folgenden berichtet wird. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass bei gegebenem Elektrolyten als Faktoren, welche die Stromausbeute bedingen, anzusehen sind die folgenden: Form der Apparate, Temperatur, Elektrodenabstand, Niveauhöhe und absolute Menge des Elektrolyten, Stromdichte.

Abgesehen aber hiervon, fällt es bei der Durchsicht der Angaben über die Stromausbeute ferner auf, dass sie sich immer nur

ausschliesslich auf die Kathode beziehen, als ob eine Anode nicht vorhanden wäre. Mit Ausnahme einiger Angaben von Faraday, die sich auf die Verwendung von löslichen Metallanoden beziehen, existierte bis in die neueste Zeit über die Vorgänge an den Anoden nichts.

3. Die Form der Apparate.

Weitaus die meisten für die Schmelzelektrolyse angewendeten Apparate lassen sich auf wenige gemeinsame Urtypen zurückführen, aus denen sich gemeinsame Prinzipien der Form und der Anordnung der Elektroden ergeben. In der Praxis gesellt sich hierzu noch die Frage, ob die Schmelze durch Aussenheizung oder durch Innenheizung, d. h. durch die Stromwärme im Fluss erhalten werden soll. Die typischen Hauptformen, welche in vielen Apparaten wiederkehren, sind das V-Rohr, der Schalentrog und der Zylindertrog. Dieselben finden sich bereits bei Faraday als typische Untersuchungsapparate angewendet.

Der einfachste Zylindertrog besteht darin, dass man in einem Metalltiegel oder Kohlentiegel, der etwa die übliche, nach unten ovale Form haben möge, und den man zugleich zur Elektrode z. B. Kathode macht, von oben herein eine Anode aus Kohle oder anderem Material in den, in dem Tiegel vorhandenen Schmelzfluss eintaucht. Je nach Material und Bedürfnis kann natürlich die Stromrichtung zwischen Tiegel und Elektrode in dem einen oder anderen Sinne erfolgen. Auch kann der Tiegel aus nichtleitendem Material bestehen und eine Elektrode etwa durch ein Loch in dem Boden des Tiegels in diesen hineinragen, wobei die mechanische Verbindung durch ein geeignetes Dichtungsmaterial hergestellt wird. Als Dichtungsmaterial kann auch die durch eine Kühlvorrichtung an dieser Stelle kalt gehaltene Schmelze selbst dienen. Die beiden Elektroden können aber auch von oben in den Tiegel hereinragen, und zwar in verschiedenen Winkeln gegeneinander, parallel schiefwinklig, auch mit den Spitzen einander gegenüberstehend zwischen dem Deckel des Tiegels und dem Tiegel eingeführt oder seitlich durch die Tiegelwandungen; durch alles dies wird an den gleich zu besprechenden Prinzipien des Zylindertroges nur wenig geändert. Hieraus ist zu entnehmen, dass auch verschiedene Formen des Lichtbogenofens zu den Zylindertrögen gerechnet werden müssen. Denkt man sich den Tiegel nach oben hin verlängert, so geht er in die Form der Probierzylinder über. Dementsprechend müssen die Elektroden dann länger werden und ragen parallel

zueinander hinein Ein derartiger Zylindertrog von typischer Form, wie er zu vielen Versuchen dient, ist in Fig. 4 abgebildet

Zuweilen ist es auch zweckmässig, den Zylinder unter einer Neigung von etwa 45 ° gegen die Horizontalebene aufzustellen. Dies ist der Fall, wenn sich an der Anode Gase entwickeln, während an der Kathode spezifisch schwerere Metalle entstehen, die geschmolzen sind. Wählt man die obere oder die oberen Elektroden als Anoden, die unteren als Kathoden, so steigen die Gase als feine Bläschen von den Anoden auf, die Metalle fallen von den Kathoden in Tröpfchen ab. Die Blaschen sammeln sich in der oberen Wolbung des Zylindertroges und wandern aufwarts, die Tropfchen rollen in der unteren Wölbung nach abwarts, so dass das Metall sich an der tiefsten Stelle des Troges („Sumpf") sammelt. Hierbei können die Kathoden so tief gestellt werden, dass sie in das im Sumpfe angesammelte Metall hineinragen und das Metall ebenfalls zur Kathode machen, oder aber so hoch, dass das Metall dem Bereiche der Stromlinien entzogen ist.

Fig 4

Das allgemein charakteristische und übereinstimmende Merkmal aller Zylindertroganordnungen besteht darin, dass die Elektroden verhaltnismässig nahe beieinander sind. Der Zylindertrog bietet daher allen Vorgängen der Diffusion der abgeschiedenen Bestandteile von Anode zu Kathode oder umgekehrt sowie ferner den thermischen Wirbelbewegungen in den Schmelzen den allergrossten Spielraum dar

Als ein eigener Typus elektrolytischer Tröge kann der Schalentrog angesehen werden. Dieses Konstruktionsprinzip liegt verschiedenen technischen Apparaten zu Grunde. Auf der grossen sich darbietenden Schmelzflussoberfläche können dann viele Elektroden gleichzeitig Anwendung finden. Wenn sie nur wenig in den Schmelzfluss eintauchen, werden sie als „Beruhrungselektroden" bezeichnet (siehe Teil I, Natriumhydroxyd).

Eine weitere typische Form der elektrolytischen Tröge und Apparate für die schmelzflüssige Elektrolyse liegt in ihrer Urform, in dem V-Rohre vor, das schon von Faraday bei seinen Untersuchungen uberall dort benutzt wurde, wo es auf feinere Experimente ankam. Das V-Rohr besteht aus einem rechtwinklig oder

schiefwinklig gebogenen Rohre, für Laboratoriumsversuche aus Glas, Porzellan u. s. w. Bei technischen Apparaten sind zuweilen die beiden Schenkel aus verschiedenem Material hergestellt und durch geeignete Verbindungsmittel miteinander verbunden, wie dies z. B. bei dem Apparate von Borchers zur Elektrolyse des geschmolzenen Chlornatriums (siehe Teil I Natriumchlorid) der Fall ist. Aber auch alle jene Apparate, bei denen in einen Tiegel eine Scheidewand aus stromundurchlässigem Material gelegt ist, können prinzipiell zu den V-Apparaten gerechnet werden, indem ihre Wirksamkeit auf denselben Prinzipien beruht wie bei diesen. Durch die beiden Schenkel werden die Elektroden eingeführt, so dass ein Anoden- und ein Kathodenraum entsteht. Scheidet sich ein geschmolzenes, spezifisch schweres Metall an der Kathode ab, so wird dieses in die Spitze des Rohres herabsinken und sich dort ansammeln. Senkt man in dem Kathodenschenkel die Elektrode, bis sie in den in der Spitze des Rohres sich befindlichen Regulus eintaucht, so wird bei dieser Anordung allerdings nur der zylinderförmige Ausschnitt zwischen der Rohrspitze und der Anode ausgenutzt.

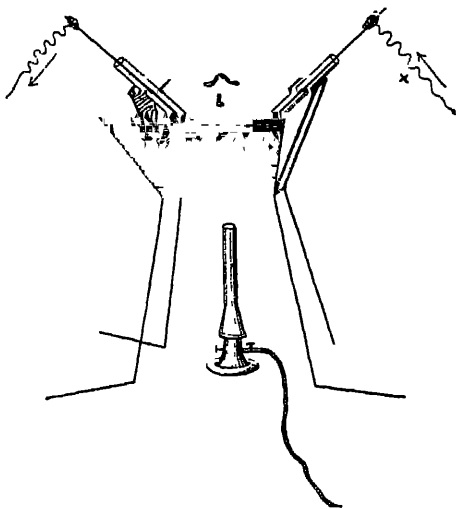



Fig. 5

Die charakteristische Eigenheit der V-Rohranordnung besteht darin, dass hier bereits eine weitergehende Trennung derjenigen Schichten des geschmolzenen Salzes hervorgerufen wird, welche um die Anode, und derjenigen, welche um die Kathode herum liegen. Es ist ein Anodenraum und ein Kathodenraum geschaffen. Selbst wenn die eine Elektrode bis weit in die Spitze der Rohrbiegung herabragt, ist es doch immer noch möglich, das Rohr so zu stellen, dass etwa sich an der Anode entwickelnde Gase in dem einen Schenkel des Rohres aufsteigen, während die Gase, die sich an der Kathode entwickeln, durch den anderen Schenkel entweichen. Die mechanischen und thermischen Wirbelbewegungen sind in den V-Röhren sehr viel kleiner als in den Zylindertrogen.

Ein einfacher Schmelzofen zur Aufnahme der V-Röhren für das Laboratorium ist der folgende (siehe Fig. 5): Er besteht im

wesentlichen aus einem auf hohen Fussen stehenden, schmiedeeisernen Kasten, dessen Raum eine abgestumpfte, umgekehrte Pyramide mit langgestreckter, rechteckiger Basis darstellt. Die ganze vordere Wand des Ofens ist um ein Scharnier drehbar und kann als Reguliertür und zur Beobachtung der Schmelze verwendet werden. Die Innenseite des Ofens, welche dem Feuer am meisten ausgesetzt ist, wird mit Asbest ausgefuttert. Der Raum zwischen den hohen Fussen dient zur Aufnahme der Heizquelle. Als solche kann bei Temperaturen bis zu 900 ° C. ein Bunsen- oder Teclubrenner, bei hoheren Temperaturen eine Geblaseflamme dienen. Zu V-Rohren eignen sich solche aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas, welche man bis zu 700 ° gebrauchen kann Daruber hinaus werden Rohren aus Porzellan genommen. Als Elektroden dienen zylindrische Stäbe aus Bogenlichtkohle oder reine Kohlenstäbe von 4 bis 5 mm Durchmesser. Von grosser Wichtigkeit fur viele Versuche ist die Konstanthaltung der Temperatur. Dies lässt sich leicht durch Regulierung mittels der Ofentür und der Flamme erreichen

4. Die Stromausbeute an der Kathode.

Eine systematische Untersuchung uber die Stromausbeute an der Kathode bei der Elektrolyse geschmolzener Salze einiger Schwermetalle wurde von R. Lorenz und A. Helfenstein ausgefuhrt. (A. Helfenstein, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 23, S. 255 [1900].) Der Einfluss der Stromdichte wurde dann Gegenstand einer weiteren Untersuchung von R. Lorenz und A. Appelberg. (A. Appelberg, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 36, S. 36 [1903].) Auch in der Arbeit von R. Lorenz und G. Auerbach finden sich Angaben uber die Stromausbeute an der Kathode, obgleich sich diese Arbeit wesentlich auf die Vorgänge an der Anode bezieht. (G. Auerbach, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 28; S. 1 [1901].)

Wie schon aus den Ausfuhrungen der beiden voranstehenden Kapitel hervorgeht, handelte es sich bei diesen Untersuchungen darum, diejenigen Einflüsse zu untersuchen, durch welche die Stromverluste bei der Elektrolyse geschmolzener Salze hervorgerufen werden und den Mechanismus dieser Verluste kennen zu lernen. Entsprechend den Ausführungen des vorigen Abschnittes wurden diese Versuche einerseits im V-Rohre, anderseits im Zylindertroge ausgeführt als den beiden wichtigsten Grundtypen der elektrolytischen Tröge für das Arbeiten im Schmelzflusse.

A) Verhalten der Elektrolyte im V-Rohr.

Versuchsanordnung.

Fur diesen ersten Teil der Experimentaluntersuchung wurde folgende Versuchsanordnung (siehe Fig. 6) gewahlt: Von einer Akkumulatorenbatterie herkommend, durchfloss der Strom zuerst drei Regulierwiderstände, von denen der erste die rohe Einstellung auf ganze Ampères (eine Drahtwicklung = 10 Ω), der zweite die feinere Einstellung (eine Drahtwicklung = 1 Ω) und der dritte, ein Längsdraht mit verschiebbarem Reiter, die feinste Einstellung ermöglichte. Von hier passierte der Strom zwei hintereinander geschaltete Kupfercoulombmeter, um die durchgegangene Strommenge zu messen und gleichzeitig eine Kon-

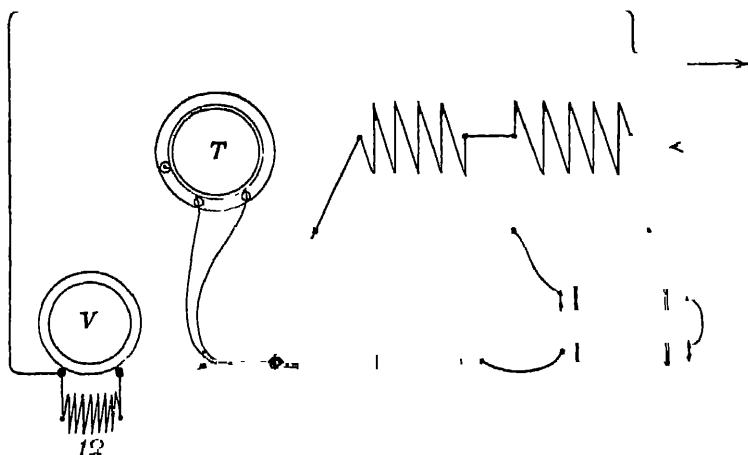



Fig. 6

trolle für die Richtigkeit der Messungen zu haben. Hierauf gelangte der Strom zur Kohlenanode, durch das elektrolytische Bad zur Kohlenkathode und von da zu einem Voltmeter, das über einen Widerstand von 1 Ω geschaltet war, so dass die Stromstärke direkt in Ampères abgelesen werden konnte; vom Voltmeter kehrte der Strom zurück zur Akkumulatorenbatterie.

Die Temperatur wurde mittels eines Pyrometers nach Le Chatelier an einem Thermoskop von Keiser & Schmidt (Berlin) gemessen. Die beiden Drähte wurden bis zur Lötstelle durch ein schwer schmelzbares Kapillarrohr isoliert. Der Teil des Thermoelementes, der in das V-Rohr kam, wurde in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr gesteckt, um die Lötstelle vor dem Angriff der geschmolzenen Substanzen zu schützen.

Als Schmelzofen zur Aufnahme der V-Röhren diente der im vorigen Abschnitte (siehe daselbst) beschriebene trapezförmige Ofen.

Einfluss der Temperatur.

Die Stromausbeute nimmt unter sonst gleichen Bedingungen der Elektrolyse mit steigender Temperatur ab.

Dieser Satz ist erwiesen bei der Elektrolyse folgender Verbindungen im geschmolzenen Zustande: Bleichlorid, Bleibromid, Zinkchlorid, Zinnchlorür, Kadmiumchlorid, Wismutchlorid, Bleijodid. Dieselbe soll im folgenden im einzelnen besprochen werden.

Bleichlorid. Da es sich bei diesen Versuchen als nicht gleichgultig erwies, ob mit frischem Bleichlorid oder mit solchem, welches schon vorher der Elektrolyse unterworfen war, d. h. mit Blei in Beruhrung war, gearbeitet wurde, so wurde, um stets mit gleichem Material arbeiten zu können, eine grossere Menge Chlorblei in einer Emailleschale während zwei Stunden uber reinem Blei geschmolzen und die Schmelze nachher langsam erstarren gelassen. Das so behandelte, vom zurückbleibenden Regulus befreite Chlorblei stellte dasselbe Material dar, das auch bei der Elektrolyse von reinem Chlorblei entsteht.

Der bei der Elektrolyse erhaltene Bleiregulus wurde mit einem runden Glasstab geschlagen, wobei das Chlorblei bis auf ganz kleine Reste absprang, dann in siedendes Wasser gebracht und so vollständig gereinigt. Diese Reinigungsoperationen wurden mit einem vorher gewogenen Bleiregulus durchgefuhrt, und es zeigte sich, dass der Gewichtsverlust dabei höchstens 0,5 mg betrug

Dauer der Elektrolysen 40 Minuten. Elektrodenabstand 35 mm.

Stromstärke 2,0 Amp Temperatur Grad Celsius	Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
540	96,1 96,6	96,3
600	93,1 92,8	92,9
700	88,0 87,1	87,6
800	64,5 67,3	65,9
900	40,4 35,6	38,0
956 (Siedepunkt)	0,0 0,0	0,0

Von Wichtigkeit war, die Ausbeuteanderung bei Variation der Temperatur je nach der Grösse der Stromstärke zu bestimmen. Folgendes sind die Resultate dieser Untersuchungen.

Temperatur Grad Celsius	Stromausbeute in Prozenten bei 0,5 Amp	1,0 Amp.	3,0 Amp.
540	87,7	92,1	97,3
600	80,1	87,7	96,4
700	66,7	76,6	92,0
800	42,4	54,9	72,6
850	7,0	—	—
900	—	12,3	44,4
920	—	3,2	—
956 (Siedepunkt)	—	—	0

Diese Versuche werden durch das nachstehende Kurvenbild dargestellt (siehe Fig. 7):

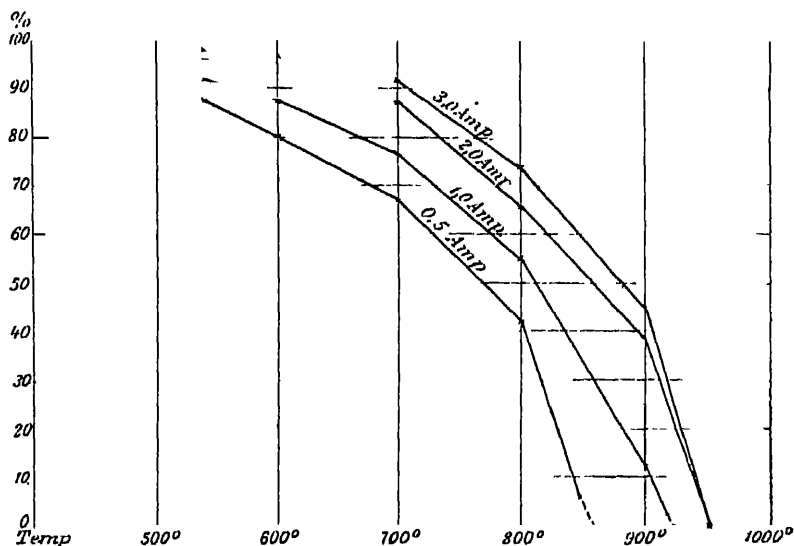



Fig. 7. Bleichlorid, Einfluss der Temperatur

Diese Versuchsreihen zeigen, dass die Ausbeute mit steigender Temperatur stets abnimmt. Während die Kurven anfänglich beinahe gerade verlaufen, fallen sie von etwa 700° stärker ab. Dies dürfte mit der Tatsache zusammenhängen, dass bei dieser Temperatur Blei bereits eine merkliche Dampfspannung besitzt und, wie Schuller („Ber. d. Deutsch. chem. Ges." 1884, S. 1550) angibt, schon deutliche Destillation zeigt (vergl. auch Absatz: „Einfluss der Dampfspannung" in dieser Schrift). Sodann ist noch bemerkenswert, dass bei Siedetemperatur des Chlorbleies die Elektrolyse desselben keinen nachweisbaren Regulus mehr liefert.

Bleibromid. Die Resultate der Untersuchung über den Einfluss der Temperatur auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse dieses Salzes sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Dauer der Elektrolysen 40 Minuten — Elektrodenabstand 35 mm

Temperatur Grad Celsius	Stromstärke 2,0 Amp.		2,5 Amp.	3,0 Amp.
		Stromausbeute in Prozenten (Mittel)	(Mittel)	(Mittel)
440	96,5 95,2	96,0	96,3	97,1
500	91,4 90,4	90,9	93,8	95,8
600	87,7 89,1	88,4	92,1	95,4
700	82,4 80,6	81,5	85,8	90,0
800	65,6 70,8	68,2	—	—
900	38,4 33,0	35,7	—	—
921 (Siedep.)	9,6 4,8	7,2	—	—

Diese Versuche werden durch das beistehende Kurvenbild dargestellt (siehe Fig. 8).

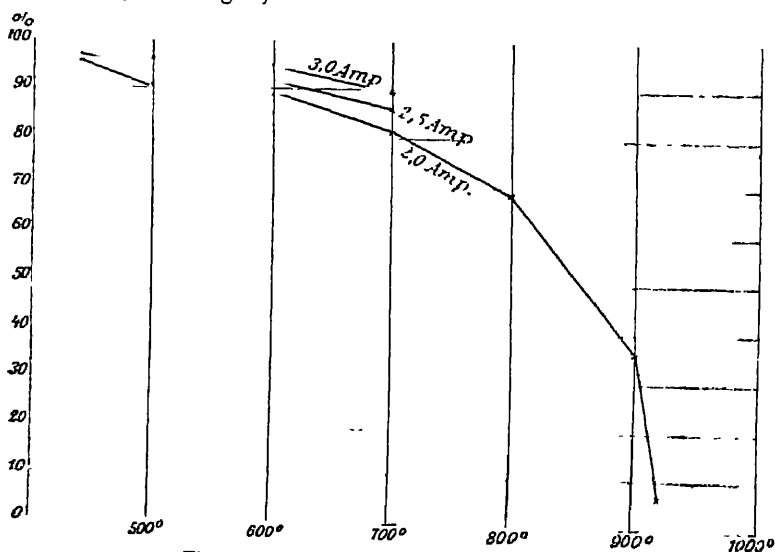



Fig 8 Bleibromid, Einfluss der Temperatur.

Der Kurvenverlauf ist im allgemeinen derselbe wie beim Chlorblei; doch sind die entsprechenden Resultate beim Bromblei etwas

ungünstiger. Die Übereinstimmung bei zwei gleichen Versuchen ist nicht so gut wie beim Chlorblei. Man erhält hier, selbst bei Siedetemperatur, eine, wenn auch geringe Ausbeute. Es ist dies dem Umstande zuzuschreiben, dass der Siedepunkt 35 ° niedriger liegt.

Zinkchlorid. Wie aus dem Artikel „Zinkchlorid" (Teil I) hervorgeht, bedarf es zur Durchführung einer rationellen Elektrolyse dieses Salzes einer sehr sorgfältigen Vorbereitung desselben. Bei den Versuchen von R. Lorenz und A. Helfenstein erfolgte die Vorbereitung nach den Angaben von R. Lorenz und H. S. Schultze (siehe Teil I, l. c).

Das so erhaltene Zinkchlorid erweist sich bei der Elektrolyse im Schmelzflusse als HCl-haltig, indem hierbei zuerst H_2 und Cl_2 entwichen, während gleichzeitig schon etwas Zn gebildet wird. Die Beobachtungen dürfen daher erst einsetzen, wenn dieses Stadium vorüber ist, und es handelt sich also darum, den bei der „Entsalzsäuerung" gebildeten Zinkregulus aus dem Bad wegzuschaffen. Zunächst wäre daran zu denken, das reine, geschmolzene Chlorzink in eine andere V-Röhre überzugiessen; allein aus mehrfachen Umständen, insbesondere weil hierbei die sehr hygroskopische Schmelze Wasser anzieht, ist dies untunlich.

Da Zink bei 419 ° schmilzt, Chlorzink schon bei 290 °, so konnte die Schmelze nach der Entsäuerung auf 410 ° abgekühlt, hierauf der erstarrte Zinkregulus herausgefischt werden, um nachher sofort bei gewünschter Temperatur die Bestimmungselektrolyse zu beginnen. Um den Regulus bequem herauszubekommen, wurde ein hakenförmig umgebogener Glasstab verwendet, dessen Hakenöffnung so breit war, dass er leicht in das V-Rohr hineingesteckt werden konnte (Fig. 9). Der Regulus wurde an der tiefsten Stelle des V-Rohres mit dem Instrument gepackt und dann sorgfältig an der Wandung entlang aus der V-Röhre herausgezogen und auf einem Glasteller aufgefangen. Auf diese Weise gelang es sehr gut, zunächst das Bad für die eigentlichen Bestimmungen durch Entsäuerung vorzubereiten, hierauf im gleichen Bade eine Bestimmung nach der anderen vorzunehmen, indem jeweils nur der Regulus herausgefischt wurde, um sofort eine neue Bestimmung anzusetzen.

Fig. 9

Der Regulus wurde in warmes Wasser gegeben, sofort herausgezogen und mit Filterpapier getrocknet. Er zeigte jene eigen-

tümliche kristalline Struktur (siehe Teil I „Zinkchlorid") bei diesen Versuchen nicht so schon, wie es wohl zu erwarten gewesen wäre, doch ist dies dem Umstande zuzuschreiben, dass der Regulus um 400° aus dem Bad entfernt wurde und daher keine allmähliche Abkühlung vor sich gehen konnte.

Alle Gegenstände, welche in das reine Chlorzinkbad eingetaucht wurden, als Kohlenelektroden, Thermoelement und Regulushaken, müssen vor dem Gebrauch sorgfältigst ausgegluht werden, damit keinerlei Feuchtigkeit in das Bad hineinkommt.

Dauer der Elektrolysen 40 Minuten.

Stromstärke 1,5 Amp Temperatur Grad Celsius	Elektrodenabstand 300 mm Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
500	90,9 89,5	90,2
600	79,5 79,0	79,3
680	55,7 52,1	54,0
732 (Siedepunkt)	8,5 4,2	6,4

Die Kurve nimmt einen ähnlichen Verlauf wie diejenige des Chlorbleies; nur fällt sie viel rascher, weil der Siedepunkt des Zinks viel niedriger ist als derjenige des Bleies und auch das Zinkchlorid bedeutend niedriger siedet als das Chlorblei.

Zinnchlorür. Die Resultate sind im Verhaltnis zu denjenigen des $Pb\,Cl_2$, $Pb\,Br_2$ und $Zn\,Cl_2$ etwas schlechter. Es ist dies nicht sowohl eine Folge des niederen Schmelzpunktes des Zinns als vielmehr vor allem eine Folge der Auflösung von $Sn\,Cl_4$ in der Schmelze, durch die das Zinn wieder zu Zinnchlorür umgesetzt wird.

Die Ausbeute nimmt ab mit steigender Temperatur.

Stromstärke 1,5 Amp Temperatur Grad Celsius	Elektrodenabstand 20 mm Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
300	94,9 94,3	94,6
400	93,4 92,5	93,0
500	90,5 89,4	90,0
600	86,6 84,8	85,7
629 (Siedepunkt)	68,7 65,6	67,2

Kadmiumchlorid. Selbst mit ganz reinem $CdCl_2$ ist die Elektrolyse nur schwierig durchzuführen. Gleich zu Beginn der Elektrolyse sieht man von der Kathode aus Wolken von Kadmiumdampf die gelbe Flüssigkeit durchsetzen; die Schmelze wird in kurzer Zeit dunkelbraun. Nur auf der Anodenseite, wo sich das Chlor entwickelt, wird sie von Zeit zu Zeit etwas durchsichtig gelb; man kann dabei verfolgen, wie das Chlor die Kadmiumdämpfe verzehrt. Auf der Seite der Anode sammelt sich während der Elektrolyse über der Schmelze eine Kruste von reinem, schneeweissem $CdCl_2$, ein Produkt der Umsetzung von Chlor mit Kadmiumdampf. Die Kathodenseite zeigt nur graue, mit Kadmiumdampf erfullte Schmelze.

Bei diesen Versuchen wurde nur einmal bei sehr hoher Stromdichte ein Regulus, der einer Ausbeute von 15 % entsprach, erhalten. Die Schmelze war mit Kadmiumnebeln so erfüllt, dass sie zu einer

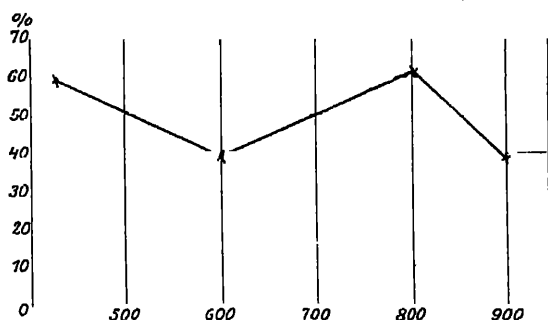



Fig 10. Bleijodid, Einfluss der Temperatur

homogenen, grauen, kristallinen Masse erstarrte, während das reine Salz weiss ist.

Wismutchlorid. In ähnlicher Weise wie beim Kadmiumchlorid gestaltet sich die Elektrolyse von Wismutchlorid. Das Wismutchlorid schmilzt bei niederer Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit; durch die Elektrolyse wird diese sofort schwarz gefärbt, während nur der Anodenschenkel, wo sich das Chlor entwickelt, wasserklar bleibt. Einen Regulus bekommt man auch hier nicht. Die erstarrte Schmelze ist ganz durchsetzt von Wismutmetall und stellt eine grauschwarze, metallisch glänzende Kristallmasse dar.

Bleijodid. Einen speziellen Fall der Schmelzelektrolyse scheint das Bleijodid zu bilden. Während sonst die Stromausbeuten bei bestimmten Temperaturen sich im allgemeinen unter sonst gleichen Umständen verhältnismässig leicht mit recht guter Konstanz wiederholen lassen, sind sie bei der Elektrolyse von Bleijodid so schwankend,

dass die Gesetzmässigkeit zwischen Stromausbeute und Temperatur hier nur unscharf zu Tage tritt.

Lorenz und Helfenstein erhielten (siehe Fig. 10) folgende Resultate:

Dauer der Elektrolysen 40 Minuten

Stromstärke 1,5 Amp. Temperatur Grad Celsius	Elektrodenabstand 30 mm Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
430	60,2 58,0	59,1
600	39,1 43,4 34,6	39,0
800	65,3 59,0	62,1
900	40,4 37,6	38,8

Lorenz und Auerbach erhielten unter gleichen Bedingungen einen „normalen“ Verlauf der Abhängigkeit der Stromausbeute von der Temperatur.

Temperatur Grad Celsius	Stromausbeute in Prozenten	Mittel Prozent
440	76,8 78,3	77,6
500	76,0 73,4	74,7
600	51,2 51,2	51,2
700	12,2 16,9	14,6
800	2,3	2,3

Es liess sich jedoch zeigen, dass die Stromausbeute auch bei konstanter Temperatur ausserordentlichen Schwankungen unterworfen ist. So ergab z. B. eine andere Versuchsserie folgende Zahlen·

Temperatur Grad Celsius	Stromausbeute in Prozenten	
440	92,4	88,7
500	81,9	82,1
600	74,4	70,3

Bei 700° sind die Schwankungen am allerstärksten, und es ergaben drei verschiedene Versuchsserien bei dieser Temperatur folgende Zahlen:

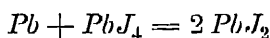
I. 700°: 35,9, 68,0, 52,9, 46,1, 63,6, 74,0, 61,2, 56,6

II. 700°: 54,6, 58,5, 38,2, 75,5, 65,1, 49,1.

III. 700°: 59,5, 53,8, 44,5, 52,4, 49,3, 60,4, 56,6, 73,1, 48,7.

Diese Zahlen sind in Fig. 11 graphisch veranschaulicht.

Eine Erklärung dieser Erscheinung ist noch nicht gefunden worden. Faraday führt die Stromverluste auf die Bildung von PbJ_4 an der Anode zurück. Das so entstandene Perjodid würde sich dann mit metallischem Blei nach der Gleichung:

$$Pb + PbJ_4 = 2\,PbJ_2$$

umsetzen.

Für diese Auffassung spricht folgender Versuch: Ein gewogener Bleiregulus wurde in die auf 600° erwärmte Schmelze von PbJ_2 gebracht und diese während 30 Minuten auf gleicher Temperatur

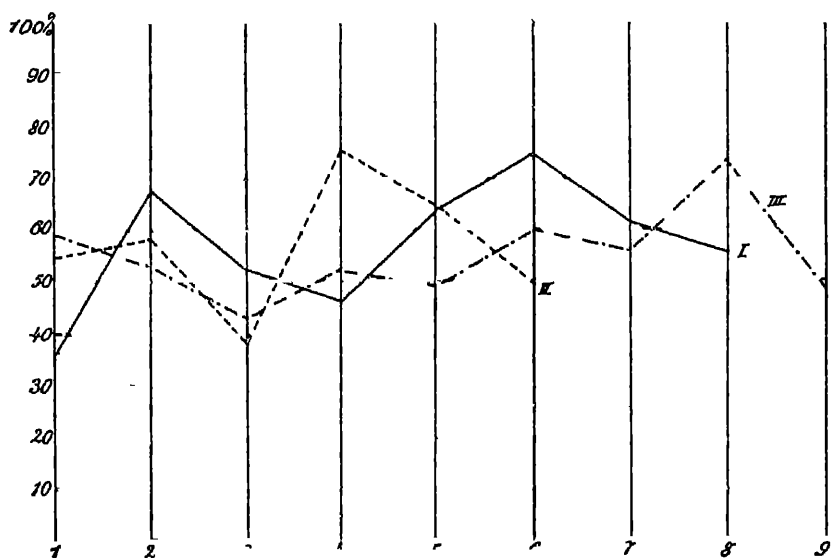



Fig. 11. Bleijodid, Elektrolyse bei 700° C

erhalten. In dieser Zeit wurden 10 g fein zerriebenes Jod in kleinen Portionen nach und nach in die Schmelze eingetragen. Der beobachtete Bleiverlust betrug nur 0,064 g. Wäre das Jod als solches bei einer Temperatur von 600° von starker Wirkung auf das Blei, so wäre ein bedeutend grösserer Bleiverlust zu erwarten gewesen. Nachdem also Jod mit Blei unter diesen Umständen nicht so rasch reagiert, so könnte die raschere Reaktion, wie sie bei der Elektrolyse stattfindet, hiernach in dem vielleicht wirksameren Tetrajodid gesucht werden. Hiergegen spricht aber, dass analytisch eine Anreicherung der Schmelze an der Anode mit Jod kaum nachweisbar ist.

Die Versuche wurden im eingekapselten Rohr (siehe Abschnitt 13, „Der Nachweis des Faradayschen Gesetzes") angestellt, um das Material beider Elektrodenräume nach Beendigung des Versuches

getrennt untersuchen, d. h analysieren zu konnen. Die Ausbeuten waren die folgenden.

Temperatur	Stromausbeute in Prozenten		
700° C.	87,3	89,8	90,9

Die Analyse ergab folgende Resultate:

PbJ_2 enthalt theoretisch 55,08 % J und 44,92 % Pb. Für PbJ_4 ergibt sich 71,03 % J und 28,97 % Pb. Die Anwesenheit von PbJ_4 müsste man also an einem Mehrgehalt von J erkennen konnen.

Resultate der Analyse des anodischen Materials

	Pb	J
I.	46,5 % Pb	50,8 % J
II.	46,4 % Pb	50,9 % J
III.	46,7 % Pb	50,9 % J

Resultate der Analyse des kathodischen Materials.

	Pb	J
I.	48,8 % Pb	50,2 % J
II.	48,3 % Pb	50,2 % J

Zur Kontrolle wurde auch das Ausgangsmaterial analysiert, das vorher nicht umkristallisiert worden war. Die Resultate sind die folgenden:

	Pb	J
I.	47,2 % Pb	50,8 % J
II	47,4 % Pb	51,0 % J

Man sieht, dass diese Zahlen ungefähr übereinstimmen. Ein Mehrbetrag von Jod ist nicht vorhanden, im Gegenteil, es wurde weniger gefunden, als der Theorie entspricht. Ein Gehalt von PbJ_4 ist daher wohl nicht anzunehmen oder doch nur in Spuren. Ausserdem sieht man, dass das angewendete Material nicht rein war. Nach dem Umkristallisieren ergaben sich folgende Resultate:

	Pb	J
I	45,2 % Pb	54,3 % J
II.	45,0 % Pb	51,1 % J

Das Gleiche erhalt man aber bei der Analyse einer Probe schon oft elektrolysierten Jodbleies.

	Pb	J
I.	44,9 % Pb	54,2 % J
II.	44,6 % Pb	54,2 % J

Ein Überschuss von Jod, einem Tetrajodid entsprechend, ist nach diesen Analysen, wenn auch in Spuren, nicht ausgeschlossen, jedoch nicht so deutlich wahrnehmbar, als dass man daraufhin die Theorie Faradays, betreffend die Bildung von PbJ_4, bei der Elektrolyse als erwiesen ansehen konnte. Der Fehlbetrag bei diesen Analysen an 100 % dürfte von der Bildung von Bleioxyjodid herrühren, das sich beim Schmelzen von PbJ_2 an der Luft bildet.

Einfluss des Elektrodenabstandes.

Mit steigendem Elektrodenabstand steigt unter sonst gleichen Bedingungen der Elektrolyse die Stromausbeute.

Bleichlorid. Die Versuche ergaben, dass die Unterschiede in der Ausbeute bei Variation des Abstandes bei geringerer Stromdichte grösser werden als bei grösserer

Temperatur 600° C Entfernung in Millimeter	Stromstärke 1,0 Amp. Stromausbeute in Prozenten
2,5	77,5
5,0	79,2
10	81,3
25	85,4
35	87,6
60	87,5

Nach dieser Kurve (Fig. 12) nimmt die Ausbeute zu mit wachsender Entfernung der Elektroden, doch so, dass bei einem

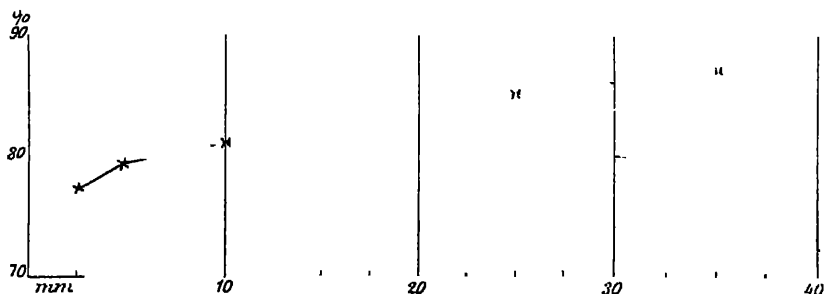



Fig 12. Bleichlorid, Einfluss des Elektrodenabstandes.

Elektrodenabstand von 30 mm die Entfernung, auch wenn sie um 10 mm variiert, keinen erheblichen Einfluss auf die Ausbeute mehr besitzt.

Bleibromid. Auch hier nimmt die Ausbeute zu mit steigendem Elektrodenabstand. Das Kurvenbild ist ausgeprägter als beim Chlorblei.

Temperatur 600° C. Elektrodenabstand in Millimeter	Stromstärke 2,0 Amp. Stromausbeute in Prozenten.
5	70,8
10	81,9
35	88,4
100	92,0

Bleijodid. Die Ausbeute nimmt ebenfalls zu mit steigendem Elektrodenabstand.

Temperatur 600° C Elektrodenabstand in Millimeter	Stromstarke 1,5 Amp. Ausbeute in Prozenten
5	18,8
30	39,0
60	65,2

Zinkchlorid. Die Ausbeute nimmt mit steigendem Elektroden-bstand zu.

Stromstarke 1,5 Amp. Entfernung in Millimeter	Temperatur 600° C. Ausbeute in Prozenten
2	68,8
6	73,0
10	74,8
30	79,8
60	84,2

Zinnchlorür. Bei diesem Elektrolyten ergibt sich im Gegen-atze zu den übrigen hier erwahnten eine geringe Abhangigkeit der

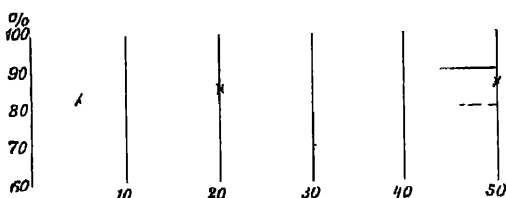



Fig 13 Zinnchlorür, Einfluss des Elektrodenabstandes.

.usbeute vom Elektrodenabstand. Dies kann auf die gute Löslich-eit des $Sn\,Cl_4$ in geschmolzenem $Sn\,Cl_2$ zurückgeführt werden, da ı diesem Fall der Zinnverlust ziemlich unabhängig vom Elektroden-bstand ist.

Temperatur 600° C Elektrodenabstand in Millimeter	Stromstärke 1,5 Amp. Stromausbeute in Prozenten
5	82,1
20	85,7
50	86,7

Diese Kurve ist in Fig. 13 wiedergegeben, aus welcher man ieht, dass dieser Elektrolyt einem andern Typus von Störungen bei er Elektrolyse angehört

Auf den Einfluss des Elektrodenabstandes auf die Strom-usbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze ist schon Faraday ufmerksam geworden, indem er durch Entfernung der Elektroden inen seiner Versuche, das Bleiäquivalent zu bestimmen, zu ver-essern suchte (siehe S. 7, Tabelle). Die Ursache der Steigerung

der Stromausbeute mit steigendem Elektrodenabstand im V-Rohre rührt daher, dass die mechanischen Wirbelbewegungen im Elektrolyten wesentlich durch die Vorgänge an den Elektroden, z. B. dort vorhandener Gasentwickelung, unterstützt werden. Je weiter nun die Elektroden voneinander entfernt sind, desto schwieriger werden sich diese Bewegungen von der einen Elektrode zur anderen fortpflanzen. Dementsprechend steigt die Stromausbeute, aber nur so weit, bis der Einfluss der Elektroden auf die mechanische Durchrührung überhaupt verschwindet.

Einfluss der Niveauhöhe des Elektrolyten im Troge auf die Stromausbeute (absolute Menge).

Den Einfluss der Niveauhöhe zeigt der folgende Versuch.

Temperatur 600° C Stromstärke 1,0 Amp Tiefe des Eintauchens der Anode	Elektrodenabstand 20 mm Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
5 mm	86,1 85,6	85,9
55 „	83,2 82,8	83,0
50 mm Unterschied		**2,8**

Bei konstantem Elektrodenabstand wurde die Quantität des Elektrolyten in Röhren von gleichen Dimensionen variiert, wodurch naturgemäss die Eintauchtiefe der Elektroden eine verschiedene wurde, ohne dass der Abstand derselben voneinander geändert wurde. Wir sehen hier die Tatsache, dass, je tiefer die Anode bei gleichem Elektrodenabstand in das Bad eintaucht, um so geringer wird die Ausbeute. Es ist daher für vergleichsweise Versuche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze notwendig, die Schicht des geschmolzenen Salzes in der V-Röhre immer ungefähr gleich hoch stehen zu lassen, so dass bei gleichem Elektrodenabstand das sich entwickelnde Chlor eine gleiche Schichthöhe zu durchstreichen hat. Es kommt sozusagen auf die absolute Menge des Elektrolyten an oder, besser gesagt, in welcher Weise eine gewisse Menge in einem bestimmten Troge verteilt ist. Die ganze Dimensionierung des Troges, seine Form und seine Füllung sind von dem grössten Einfluss. Dementsprechend sinkt, wie obige Resultate zeigen, die Stromausbeute scheinbar mit Zunahme der absoluten Menge des Elektrolyten.

Einfluss der Stromdichte.

Der Begriff der Stromdichte wurde zuerst von Robert Bunsen („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 91, S. 619 [1854]) formuliert

und sein Einfluss auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erkannt.

„Den wichtigsten Einfluss“ — sagt Bunsen — „auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes aus, d. h. die Stromstärke, dividiert durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden Leitet man z. B einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reduzierenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengteile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchlorürgehalt der Lösung, so erreicht man bald den Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalles begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird“

Als Mass der Stromdichte wählte Bunsen den auf 1 mm² verteilten Strom von der absoluten Intensität 1. Bezeichnet D die Stromdichte, J die Stromstärke, q den Elektrodenquerschnitt, so wird

$$D = \frac{J}{q}.$$

Bunsen misst dann J mit der Tangentenbussole und erhält

$$J = \frac{rt}{2\pi} \operatorname{tg} \cdot \varphi.$$

Hier bedeutet r = Radius des Bussolenringes in Millimetern. φ = Nadelablenkung. t = horizontale Komponente des Erdmagnetismus in Gaussschem Masse t wurde bestimmt, indem J mittels eines Knallgasvoltameters ermittelt wurde

Im modernen Masse wird die Stromdichte in

$$D = \frac{\text{Ampère}}{\text{cm}^2}$$

angegeben

Während der von Bunsen aufgestellte Begriff der Stromdichte auf dem Gebiet der Elektrolyse wässeriger Lösungen mehr und mehr dem klareren und einfacheren Begriff der Elektrodenspannung weichen muss, behauptet er sich auf dem Gebiet der Elektrolyse geschmolzener Salze mit etwas mehr Recht, da hier die Stromdichte in der Tat einige spezielle Eigentümlichkeiten aufweist und die Deutung der Erscheinungen mittels der Spannungsphänomene nicht so einfach ist

Lorenz und Helfenstein erhielten bei Untersuchung des Einflusses der Stromdichte auf die Stromausbeute folgende Resultate:

Bleichlorid. Die Stromausbeute nimmt mit steigender Temperatur zu, bis Störungen durch die Ausbildung von Glüherscheinungen an der Anode auftreten.

Temperatur 600° C. Stromstärke in Amp.	Elektrodenabstand 35 mm. Stromausbeute in Prozenten
0,5	80,1
1,0	87,6
1,5	91,1
2,0	93,0
3,0	96,4
3,0	97,0
5,0 (schwankend, Glüherscheinungen)	93,4

Diese Resultate sind in Fig. 14 graphisch dargestellt.

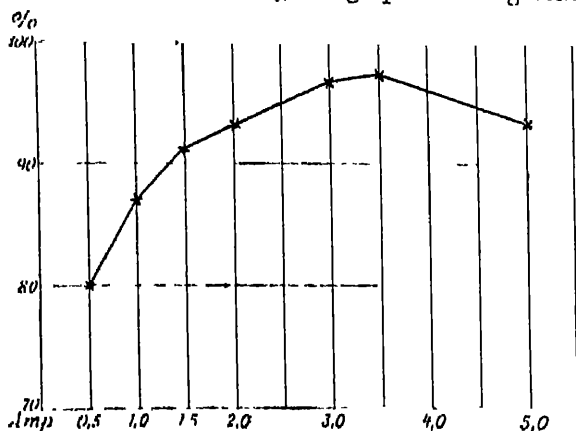



Fig. 14. Bleichlorid, Einfluss der Stromdichte.

Bei Steigerung der Stromdichte kommt es bei der Elektrolyse geschmolzener Salze oft vor, dass an der Anode Glüherscheinungen auftreten; dies zeigt sich gewöhnlich durch starkes Schwanken der Stromstärke und der Temperatur. Bei Strömen bis zu 3 Amp. bringt man das Phänomen immer zum Verschwinden dadurch, dass man die Anode der Kathode etwas nähert; 1 mm genügt in der Regel. Bei Stromstärken gegen 5 Amp. und mehr bringt man das Glühen momentan auch zum Verschwinden; allein es tritt bald wieder auf. Näheres über diese Glüherscheinungen bei höheren Stromdichten findet man in Teil III, „Polarisationen".

Bleibromid. Die Ausbeute variiert bei Änderung der Stromdichte in gleichem Sinne wie beim Chlorblei, nur viel intensiver.

Temperatur 600° C Stromstärke in Amp	Elektrodenabstand 35 mm. Stromausbeute in Prozenten
0,5	47,0
1,0	64,2
2,0	88,4
3,0	95,4
3,5	96,1

Bleijodid. Die Ausbeute sinkt rapid mit fallender Stromstärke, weit starker als dies beim Chlor- oder Bromblei der Fall ist.

Temperatur 600° C Stromstärke in Amp.	Elektrodenabstand 30 mm. Stromausbeute in Prozenten
0,7	16,0
1,5	39,0
4,5	67,3

Zinkchlorid. Die Ausbeute nimmt zu mit steigender Stromdichte; auch hier ist jedoch der Unterschied bei Strömen über 2 Amp. nicht mehr erheblich Die Kurve verläuft sehr regelmassig und analog denen der Bleihalogene.

Temperatur 500° C Stromstärke in Amp	Elektrodenabstand 30 mm. Stromausbeute in Prozenten
0,5	70,5
1,0	83,2
1,5	90,2
2,0	93,4
3,0	97,7
5,0	97,9

Zinnchlorür. Die Ausbeute nimmt zu mit wachsender Stromdichte, und der Kurvenverlauf ist analog dem der früher behandelten Salze.

Temperatur 600° C. Stromstärke in Amp	Elektrodenabstand 20 mm. Stromausbeute in Prozenten
0,5	70,5
1,5	85,7
2,5	87,9
3,0	88,3

B) Verhalten der Elektrolyte im Cylinderrohr.

Das Verhalten der Elektrolyte im Cylinderrohr ist ein im allgemeinen ähnliches demjenigen im **V**-Rohr. Der Cylindertrog unterscheidet sich jedoch dadurch vom **V**-Rohre, dass unter sonst gleichen Umständen der Elektrolyse entsprechend niedrigere Ausbeuten im allgemeinen erhalten werden.

Ausführliche Angaben über die im Cylindertroge auftretenden Verhältnisse findet man in der Untersuchung von R. Lorenz und A. Appelberg, welche weiter unten (siehe Kapitel 15) besprochen wird.

Im Cylindertroge ist ferner die Elektrolyse des ganz reinen, wasser- und salzsäurefreien Zinkchlorids von R. Lorenz und S. Grünauer (S. Grünauer, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd 39, S. 389 [1904]) ausgeführt worden. Das hierzu verwendete Präparat war nach der Methode von Lorenz und Grünauer (siehe Teil I, „Zinkchlorid") im Dehydratisator dargestellt worden.

Die Versuchsanordnung war in der Weise getroffen, dass, um eine bequeme Temperaturregulierung anwenden zu können, das **V**-Rohr als Cylindertrog verwendet und die Bestimmungen in dem Seite 13 erwähnten Ofen durchgeführt wurden. Es wurde jedoch nur der linke Schenkel des **V**-Rohres jeweils als Cylindertrog verwendet, während der rechte Schenkel während der Versuche durch ein angesetztes Chlorcalciumrohr verschlossen war, um Wasseranziehung hintanzuhalten. Sollte ein Regulus aus dem Bade entfernt werden, dann wurde der Kork, mittels dessen dasselbe an das **V**-Rohr angesetzt war, entfernt, und der Regulus konnte mit dem Glasstab nach Helfenstein (siehe Seite 19) aus dem Bade entfernt werden. In dem linken Schenkel war überdies noch das Pyrometer eingesetzt. Die gewonnenen Reguli wurden nach Entfernung aus dem Bade 1 bis 2 Minuten lang in heissem Wasser von anhaftendem Chlorzink gereinigt und hierauf mit Filtrierpapier und einem nicht fasernden Lappen getrocknet. Wenn der Regulus aus dem Bade entfernt war, so wurde das Bad wieder angeheizt, und es konnte nach einer Unterbrechung von je 10 Minuten die Elektrolyse fortgesetzt werden, ohne dass es nötig gewesen wäre, das Pyrometer und die Elektroden aus dem Bade herauszuheben, wodurch naturgemäss sehr viel Wasser in das Bad hineingebracht worden wäre. Durch Anwendung des **V**-Rohres als Cylindertrog war eben dieser Übelstand beseitigt. Wohl ergab sich nach den jeweiligen Unterbrechungen, welche das Entfernen der Reguli erforderten, eine ganz minimale Gasentwickelung an der Kathode, die jedoch äusserst gering war; nach wenigen Augenblicken war sie beendet, so dass die Stromausbeuten nur eine ganz unwesentliche Beeinflussung erfuhren.

Die Füllung des **V**-Rohres beansprucht, beide Schenkel bis zur Hälfte gefüllt, etwa 130 g $ZnCl_2$, welche durch Entwässerung im Dehydratisator hergestellt wurden. Nach dem Einschmelzen ergab sich, entsprechend den oben angeführten Tatsachen, ein kurzes,

„saures Vorstadium“ (siehe Teil I, S. 140); der von demselben herrührende Regulus wurde aus dem Bade entfernt und erst dann immer mit der eigentlichen Bestimmungselektrolyse begonnen Die bei den Stromausbeutebestimmungen erhaltenen Resultate sind folgende:

a) Variation der Stromdichte

Dauer der Elektrolysen 90 Ampèreminuten.
Temperatur 600° C   Elektrodenabstand 10 mm.
Eintauchtiefe der Anode 4,5 cm

Stromstärke in Amp	Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
0,5	25,2 20,5	22,89
1,0	70,1 65,1	67,60
1,5	72,5 68,3	70,41
2,0	76,2 71,6	73,92
3,0	78,2 73,8	75,96

Die Ausbeute nimmt also zu mit steigender Stromdichte. Der Unterschied bei Stromen uber 1,5 Amp. ist jedoch nur sehr gering.

b) Variation der Temperatur.

Dauer der Elektrolysen 90 Ampèreminuten.
Stromstärke 2 Amp   Elektrodenabstand 10 mm.
Eintauchtiefe der Anode 4,5 cm.

Temperatur in Grad Celsius	Stromausbeute in Prozenten	(Mittel)
525	81,0 78,5	79,74
600	74,5 70,6	72,54
680	34,1 30,5	32,31
732 (Siedepunkt)	10,4 6,1	8,26

5. Von den Störungen der Elektrolyse.

Die Storungen, welche der elektrolytische Prozess geschmolzener Salze erleidet, werden durch mannigfaltige und ineinandergreifende Vorgänge hervorgerufen. Es lassen sich etwa folgende Störungen unterscheiden:

Mechanische Verluste. Die abgeschiedenen Bestandteile können von rein mechanischen Verlusten betroffen werden.

Verdampfung. Ferner konnen Verluste durch Verdampfung entstehen. Viele Elektrolysen geschmolzener Salze müssen bei solchen

Temperaturen geleitet werden, dass die abgeschiedenen Bestandteile ihrem Siedepunkt nahe sind, es wird dann schwer, eine genugend ausreichende Kondensation zu bewirken, und Material wird durch Verdampfung verloren gehen. Beispielsweise liegt der Schmelzpunkt des Kochsalzes nur wenig unterhalb des Siedepunktes des Natriummetalles, so dass bei der Elektrolyse des geschmolzenen Kochsalzes ein grosser Teil des abgeschiedenen Natriums verdampft.

Chemische Nebenreaktion Zu diesen mechanischen und physikalischen Verlusten konnen sich dann chemische hinzugesellen. So kommt es vor, dass die ausgeschiedenen Bestandteile die Elektrodenmaterialien oder Tiegelwandungen angreifen und hierdurch in andere, meist unerwunschte und unbrauchbare Verbindungen ubergefuhrt werden, wie Karbide, Silicide u. a.

Bildung niederer Verbindungsstufen an der Kathode. Es konnen aber auch Reaktionen mit der Schmelze stattfinden. Von diesen sind für die kathodischen Vorgange die wichtigsten diejenigen, bei welchen niedere Verbindungsstufen gebildet werden. So findet nach Guntz bei der Elektrolyse des geschmolzenen Lithiumchlorids neben der Abscheidung des Metalles die Bildung eines Lithiumchlorürs durch Vereinigung des Metalles mit dem geschmolzenen Chlorid statt.

Bildung höherer Verbindungsstufen an der Anode. Umgekehrt können an der Anode höhere Verbindungsstufen entstehen. Beispielsweise nahm Faraday an, dass sich bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleijodids an der Anode neben Jod ein Bleisuperjodid bildet. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Zinnchlorur wird in der Anode Zinntetrachlorid gebildet.

Metallnebel. Eine weitere Ursache von Verlusten bei der Elektrolyse geschmolzener Salze wurde in neuerer Zeit von R Lorenz in der Bildung der sogen. „Metallnebel" in den Schmelzflüssen aufgefunden Die Metalle verteilen sich bei höheren Temperaturen in den Schmelzen in Gestalt gröberer und feinerer Tröpfchen, und ausserst feiner, erst bei stärkeren Vergrosserungen auflösbarer Nebel. Auch scheint eine direkte Löslichkeit von Metall in den Schmelzflussen zu existieren, da manches Metall aus Salzschmelzen umkristallisiert werden kann.

Kombination der Störungen. Alle diese Ursachen von Verlusten werden bei der Elektrolyse geschmolzener Salze meist nicht einzeln, viel öfter in Kombination miteinander auftreten.

Eine der allgemeinsten Kombinationen der erwähnten Storungen ist die, dass durch Diffusionsprozesse und in viel stärkerem Masse durch die thermischen Wirbelbewegungen, welche in den geschmolzenen

Elektrolyten in hohem Grade vorhanden sind, die an der Anode und die an der Kathode entstehenden Stoffe durcheinander gewirbelt werden und in diesem Zustande weitere Nebenreaktionen veranlassen. Meist laufen diese auf Wiedervereinigung der an den Elektroden ausgeschiedenen Bestandteile unter Regeneration des ursprünglichen Produktes hinaus.

Wiedervereinigung der abgeschiedenen Produkte Insbesondere Faraday und Bunsen sind es gewesen, die bei der Beschreibung der von ihnen ausgeführten Elektrolysen geschmolzener Salze vielfach auf die Tatsache der Wiedervereinigung der abgeschiedenen Stoffe hingewiesen haben.

Als Faraday bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleioxyd ein zu kleines Bleiäquivalent erhielt, erklärte er die eingetretenen Verluste dadurch, dass „vermutlich die positive und die negative Elektrode einander in dem Bleioxyd zu nahe standen, wodurch der Sauerstoff von der Anode hin und wieder in feinen Bläschen an die Kathode gelangen konnte und dort das reduzierte Blei berühren und wieder oxydieren konnte“ Den Verlust bei der Elektrolyse von Bleijodid erklarte Faraday dadurch, dass sich an der positiven Elektrode Hyperjodid bilde, das sich in dem flussigen Jodid löst, dann mit dem an der negativen Elektrode abgeschiedenen Blei in Beruhrung kommt, dasselbe auflöste und wieder zum einfachen Jodid reduziert wird. Um die Schwierigkeit bei dieser Erklärung zu beseitigen, dass Bleihyperjodid in der Glühhitze unbeständig ist, schreibt er weiter: „Wiewohl dieses zersetzt wird, wenn man es schmilzt und einige Minuten lang dunkelrot gluht, so ist damit doch nicht ganz die Möglichkeit ausgeschlossen, dass ein wenig von dem, welches im grossen Überschuss von Jod an der Anode gebildet wird, durch rasche Ströme in der Flüssigkeit bis an die Kathode gefuhrt werde.“

Auch bei der Elektrolyse des geschmolzenen Quecksilberjodids trat Faraday dieser Mechanismus der Stromverluste entgegen: „Geschmolzenes Quecksilberjodid leitete ubereinstimmend mit dem ‚Gesetze der Liquido-Konduktion‘. Allein es kam keine Zersetzung zum Vorschein, es erschien kein Jod an der Anode und kein Quecksilber oder keine andere Substanz an der Kathode. Ich bin zu dem Glauben geneigt, dass in dem Quecksilberjodid eine kleine Portion Quecksilberjodür gelost geblieben war. Jodid würde dann als sekundares Resultat an der Kathode Jodür erzeugen. Diese beiden Körper würden sich aber in der flüssigen Masse vermischen und so wurde ungeachtet der fortwährenden Zersetzung keine wirkliche Trennung erfolgen.“

Ähnlichen Äusserungen über die Strömungen, Bewegungen und Wiedervereinigungen in den Schmelzen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze begegnet man bei Bunsen. Als er bei der Abscheidung des Magnesiums nur $^3/_5$ der vom Faradayschen Gesetz geforderten Menge erhielt, schreibt er. „Diese Differenz muss als ausserordentlich gering erscheinen, wenn man erwägt, dass ein Teil des reduzierten Metalles als feinverteiltes Pulver im Magnesiumchlorid zurückbleibt, ein anderer Teil aber auf Kosten, des an der Anode abgeschiedenen Chlors wieder verbrennt."

Auch bei der Abscheidung des Calciums, Strontiums und Bariums beschreiben Bunsen und Matthiessen ähnliches.

„Leitet man durch die geschmolzenen Chloride dieser Metalle mittels zweier grosser Polplatten von Kohle Ströme von der verschiedensten Intensität, so beobachtet man bei hoher Temperatur sowohl, als bei niederer nicht nur am negativen, sondern auch am positiven Pole eine Entwicklung zahlloser Flämmchen. Diese Flämmchen rühren von den in fein verteiltem Zustande abgeschiedenen verbrennenden Erdmetallen her, die an der Kathode aufsteigen und infolge einer durch die Chlorentwicklung **an der Anode bewirkten Strömung** bis zu dieser fortgerissen werden.

Der Konvektionsstrom (Reststrom). Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass diese Strömungen, welche von Faraday und Bunsen beschrieben werden, auf die Störungen bei der Elektrolyse geschmolzener Salze von ungemein grossem Einfluss sein müssen. Denn wenn an der Kathode ein Teil des abgeschiedenen Metalles unter Bildung einer niederen Verbindungsstufe mit der Schmelze reagiert und diese Verbindung sich in derselben löst und durch die thermischen und mechanischen Wirbelbewegungen des geschmolzenen Elektrolyten an die Anode geführt wird und dort wieder in die höhere Verbindungsstufe zurückverwandelt wird, so muss notwendigerweise durch diesen Vorgang sowohl ein Teil des Metalles wie auch des abgeschiedenen Anions, z. B. Halogens der Beobachtung und Messung entgangen sein, und die Ausbeute erscheint demgemäss bedeutend kleiner als sie nach dem Gesetz von Faraday sein müsste. Es entsteht aber hiernach bei der Elektrolyse des betreffenden geschmolzenen Salzes nicht etwa nur ein einmaliger Verlust an abgeschiedener Substanz, sondern die hier beschriebenen Vorgänge bilden eine Quelle fortwährender Stromverluste, indem die an der Kathode gebildeten niederen Verbindungsstufen immerwährend nach der Anode übergeführt werden, um dort zu dem ursprünglichen Elektrolyten regeneriert zu werden. Es lässt

sich daher diese Strömung vergleichen mit einem elektrischen Strome, der den Elektrolyten in umgekehrter Richtung wie der elektrolysierende Strom durchfliesst und von jener Stärke ist, wie sie der Quantität der entgegengesetzt reagierenden Stoffe bei der Elektrolyse entspricht.

Helmholtz nannte diesen Strom „Konvektionsstrom" („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 150, S. 483 [1873]) und legte sein Wesen an der Elektrolyse des Wassers dar. In neuerer Zeit gebraucht man auch hierfür den Namen „Reststrom". Zahlreiche Untersuchungen sind über den Reststrom erschienen, von denen die wichtigsten diejenigen von F. Richarz und W. Nernst und deren Schüler sind. Alle diese Untersuchungen benutzen jedoch wässerige Lösungen als Grundlage der Betrachtung und als Untersuchungsobjekte. Die Theorie dieses Reststromes bei den wässerigen Lösungen baut sich nun einerseits auf die Löslichkeit von Gasen wie Sauerstoff, Wasserstoff auf, anderseits auf die Diffusion der der Elektrolyse unterworfenen Salze, die ja in wässeriger Lösung in verschiedenen Konzentrationen vorhanden sein können. Fälle, bei denen der Übergang von höheren in niedere Verbindungsstufen und umgekehrt eine Rolle spielen, sind in wässeriger Lösung auch beobachtet. So wird z. B. bei der Elektrolyse von Eisenchlorid an der Kathode Eisenchlorür gebildet, dieses diffundiert an die Anode und wird dort wieder zu Chlorid zurückverwandelt, wodurch ein fortwährender Stromverlust während dieses elektrolytischen Vorganges entsteht. Ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei der Elektrolyse von wässerigen Kupferchloridlösungen und vieler anderer, bei denen der Wechsel der Valenz in Betracht kommt und leicht eintritt, oder Oxydations- und Reduktionsvorgänge stattfinden.

Reststrom und Valenzwechsel. Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze liegen die Verhältnisse, welche, wie wir gesehen haben, von Faraday und Bunsen zuerst bemerkt wurden, in den Fällen, wo Substanzen zur Elektrolyse kommen, welche mehrere Verbindungsstufen zu bilden im stande sind, ganz analog. Die Erklärung des Reststromes bietet in diesen Fällen nicht die mindeste Schwierigkeit. An der Kathode bildet sich die niedrigere Verbindungsstufe, dieselbe diffundiert an die Anode und wird dort wieder in die höhere Verbindungsstufe übergeführt. Durch diesen sich fortwährend wiederholenden Vorgang geht ein Teil des angewendeten Stromes immerfort ganz nutzlos verloren und die Ausbeute an den einfachen Bestandteilen, die man bei der Elektrolyse zu erhalten beabsichtigte, wird verringert. Es kommen nun

aber bei der Elektrolyse geschmolzener Salze Fälle vor, bei denen die Erklärung des Reststromes nicht so einfach ist. Es gibt doch immerhin eine Reihe von Körpern, bei denen niedrigere Verbindungsstufen nicht bekannt sind und bei denen die sonstige chemische Charakteristik solche auch kaum erwarten lässt. In vielen dieser Fälle kann dann die Bildung einer höheren Verbindungsstufe zur Erklärung der Störungen bei der Elektrolyse herangezogen werden, wie dies z. B. von Faraday bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleijodids (siehe oben) angenommen worden ist. Ebenso könnte man daran denken, die Verluste an Stromausbeute bei der Elektrolyse des geschmolzenen Zinnchlorürs in der Weise zu erklären, dass das an der Anode gebildete Zinntetrachlorid, obschon dasselbe sehr flüchtig ist, doch zum Teil in dem geschmolzenen Elektrolyten sich auflöst, hierdurch an die Kathode gelangt und dort einen Teil des abgeschiedenen Zinnmetalles aufnimmt, indem es sich mit diesem zu Zinnchlorür reduziert. Würde so diese Erklärung wohl möglich sein, so muss doch bemerkt werden, dass sie in diesem Falle gegenüber den tatsächlichen Verhältnissen nicht Stich halten würde und sich bei ihrer genaueren Durchführung als gänzlich ungenügend erweist.

Reststrom und Gasdiffusion. Für eine Reihe von weiteren Fällen bietet die Erklärung des Reststromes aus der Bildung niederer und höherer Verbindungsstufen Schwierigkeit, wenn nämlich Substanzen zur Elektrolyse kommen, bei denen die Bildung derartiger Verbindungen nicht wohl anzunehmen ist. Man ist hierin bei den wässerigen Lösungen nicht ohne Analogon. So könnte man ja ganz gut den Reststrom bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure dadurch erklären wollen, dass — da eine niedere Verbindungsstufe des Wassers nun einmal nicht bekannt ist — an der Anode eine höhere Verbindungsstufe gebildet wird. Unter Umständen ist dies ja auch der Fall, es konnte also an die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, Überschwefelsäure, Ozon gedacht werden. Diese Stoffe könnten dann an die Kathode diffundieren und dort durch Reduktion einen Teil des elektrolysierenden Stromes vergeuden. Wie aber allgemein bekannt, bildet sich auch ein Reststrom bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure aus unter Bedingungen, bei denen an eine Bildung dieser Oxydationsmittel nicht mehr gedacht werden kann. Freilich ist dieser Reststrom sehr klein, aber er ist doch vorhanden. Helmholtz erklärte ihn aus der Löslichkeit des Sauerstoffs in dem Elektrolyten. Es findet eine fortwährende Diffusion von Sauerstoff von der Anode zur Kathode statt. Dieser Weg der Erklärung des Reststromes durch Gasdiffusionen steht nun ebenfalls in vielen Fällen bei der Elektrolyse geschmolzener

Salze durchaus offen. So konnte man beispielsweise bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Chlorides die Annahme machen, dass das an der Anode abgeschiedene Chlorgas in dem geschmolzenen Elektrolyten sich auflöst und durch Diffusionsprozesse und Wirbelbewegungen des Elektrolyten an das an der Kathode abgeschiedene Metall gelangt und von diesem einen Teil unter Regeneration des ursprunglichen Chlorids wegnimmt, wodurch ein Stromausbeuteverlust entstehen muss In der Tat finden sich derartige Erklärungen in der Literatur vielfach ausgesprochen.

Reststrom und Metallnebel. Es gibt nun aber eine ganze Reihe von Elektrolysen im Schmelzflusse, bei denen enorme Storungen eintreten, zu deren Erklarung die Annahme der Bildung niederer oder hoherer Verbindungsstufen ebensowenig wie die Gasdiffusion ausreicht. Würde man beispielsweise die Stromausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid darauf zurückführen wollen, dass das an der Anode gebildete Chlorgas durch Diffusion und Wirbelbewegung an die Kathode diffundiert und dort unter Wiedervereinigung mit dem abgeschiedenen Blei reagiert, so würde es doch schwer zu begreifen sein, dass dieser Vorgang im stande sein sollte, so grosse Verluste hervorzubringen, wie sie bei dieser Elektrolyse tatsachlich beobachtet werden. Auch müsste sich die Loslichkeit des Gases wohl mit der Temperatur verringern, während tatsächlich die Stromausbeute mit steigender Temperatur, wie im vorigen Abschnitt gezeigt ist, erheblich abnimmt. Ebensowenig kommt man mit der Erklarung der Bildung einer höheren Verbindungsstufe an der Anode durch, etwa Bleitetrachlorid (Bleitetrajodid, bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleijodids), denn es lässt sich zeigen (siehe den vorigen Abschnitt), dass sich die Elektrolyse von geschmolzenem Zinnchlorür nicht wesentlich von derjenigen des Bleichlorids unterscheidet. Bei letzterer wird aber tatsächlich quantitativ Zinntetrachlorid gebildet, während das supponierte Bleitetrachlorid ja, weil nicht nachweisbar, nur in äusserst geringen Spuren vorhanden sein dürfte. Es müssten also die Störungen in beiden Fällen von sehr verschiedener Grössenordnung sein, was nicht der Fall ist.

Der Annahme der Bildung niederer Verbindungsstufen in diesen Fällen steht bisher im Wege, dass ein chemischer Nachweis derartiger Verbindungen nicht erbracht ist.

In welcher Weise nun der Reststrom bei der Elektrolyse geschmolzener Salze zu erklären sei in den Fällen, wo die Annahme niederer oder höherer Verbindungsstufen wegfällt und wo die Gasloslichkeit in den Schmelzen nicht zur Erklärung ausreicht, auf

diese Frage hatte in der Tat die Wissenschaft bis vor einiger Zeit keine befriedigende Antwort. Man huldigte wohl der plausiblen und stillschweigenden Annahme, dass die Elektrolyse eines geschmolzenen Salzes, bei welchem weder eine niedere noch eine höhere Oxydationsstufe gebildet wird, wohl stets fast annähernd nach dem Faradayschen Gesetze in Rücksicht auf die zu erhaltende Ausbeute vor sich gehen sollte, eine stillschweigende Annahme, die ja Meister Faraday bei seinen Bemühungen, bei der Elektrolyse solcher Verbindungen das Äquivalenzgesetz zu erhalten (siehe oben), ebenfalls vorgeschwebt hat. In der Tat sollte bei der Elektrolyse derartiger Verbindungen, wenn nur noch die Gaslöslichkeit reststrombildend ist, die Stromausbeute sehr nahe dem Faradayschen Gesetze gemäss erfolgen, wie dies ja bei wässerigen Lösungen der Fall ist. Wie aber die vorigen Abschnitte dieser Schrift zeigen, treten bei der Elektrolyse geschmolzener Salze Stromverluste von so ungeheurer Grösse auf, wie solche bei den wässerigen Lösungen nur in seltenen Ausnahmefällen beobachtet werden, niemals aber in Fällen, in denen nur die Gaslöslichkeit reststrombildend ist. Es hat sich nun ergeben, dass bei der Elektrolyse geschmolzener Salze die oben bereits erwähnten Metallnebel als reststrombildendes Element auftreten.

Gerade so wie Brom, welches man unter Wasser getan hat, seinen Dampf in das Wasser entsendet und nach längerer Zeit auch Bromdampf aus der Oberfläche des Wassers heraustritt, ebenso verhalten sich Metalle, welche man bei höheren Temperaturen unter ein geschmolzenes Salz bringt. Sie entsenden ihren Dampf in die Schmelzen und unter Umständen durch diese heraus in die Atmosphäre. Ebenso wie das Brom in dem Wasser teils als solches gelöst sein wird, teils aber vielleicht Veranlassung zur Bildung gewisser Verbindungen geben wird, die mit der Lösung im Gleichgewicht sein werden, ebenso verhält sich die Metalllösung in den geschmolzenen Salzen. Wenn die dazu erforderlichen Bedingungen bei Überschreitung der Sättigung eintreten, bildet der Metalldampf in den Schmelzen Kondensationen, die in Gestalt von gefärbten Wolken und Schlieren auftreten und als Metallnebel bezeichnet worden sind. **Metallnebelbildung in den Schmelzen, Löslichkeit von Metallen in diesen, Verdampfung von Metallen aus den Schmelzen heraus, eventuelle Bildung von Chlorüren, welche mit der Metalllösung und den Bestandteilen der Schmelze im Gleichgewicht sind, alles dies bildet einen Komplex zusammengehöriger Erscheinungen, welcher den geschmolzenen Salzen eigentümlich ist und der eine sichere**

Auffassung der Störungen bei der Elektrolyse ermöglicht, die sich in konsequenter Weise durchführen lässt.

Die Aufgabe der folgenden Kapitel dieses Buches ist es nun, die Störungen der Elektrolyse geschmolzener Salze ausführlich darzulegen. Hierbei kommt die Ausbildung von niederen und höberen Verbindungsstufen in Betracht, dann die Bildung der Metallnebel und endlich die Beschreibung des Mechanismus des Reststromes, nach welchem die primären Ursachen die Stromverluste während der Elektrolyse herbeiführen und fortwährend unterhalten. Die Beschreibung der Metallnebel wird zunächst gegeben.

6. Die Metallnebel.

Beschreibung der Metallnebel. Die Erscheinung der Metallnebelbildung in geschmolzenen Elektrolyten wurde von R. Lorenz der VII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich 1900 vorgeführt („Zeitschr. f Elektrochemie", Bd. 7, S 277). Bringt man in ein Reagenzrohr aus schwer schmelzbarem Glase ein geschmolzenes Salz und wirft hierauf ein Stückchen Metall hinein, so steigen von demselben Nebel auf, die sich in dem Elektrolyten verteilen. Die Höhe der Nebelschicht und die Intensität des Nebels richtet sich nach der Temperatur des Bades. Wirft man z. B. bei sehr kleiner Flamme eines untergestellten Bunsenbrenners Blei in geschmolzenes Bleichlorid, so bemerkt man zunächst unter der ursprünglich klaren Schmelze von Bleichlorid den scharfen Meniskus des geschmolzenen Bleis. Sobald man die Flamme vergrössert und die Temperatur erhöht, sieht man einen braunschwarzen Nebel aus dem Bleiregulus aufsteigen, der sich allmählich in der umgebenden Schmelze auflöst und dieselbe gelb färbt. Sobald an einer Stelle die Schmelze gesättigt ist, bleibt der Nebel als solcher in der Schmelze schweben, indem er dieselbe undurchsichtig und trübe macht und sich gleichzeitig mit einer ziemlich scharfen Zone nach oben gegen die noch klare Schmelze abgrenzt. Erhöht man die Temperatur, so bemerkt man, wie die Zone, womit sich der Nebel gegen den noch klaren Elektrolyten abgrenzt, noch weiter in die Höhe steigt, während der Nebel gleichzeitig noch dichter und dunkler, fast schwarzbraun, wird. Lässt man die Flamme völlig das Rohr umspülen, so wird der gesamte Elektrolyt mit schwarzen Nebeln erfüllt, so dass er total damit verunreinigt und völlig undurchsichtig ist. Bei lang anhaltender Erwärmung löst sich auch dieser Nebel mit klarer gelber Farbe im Elektrolyten auf.

Schraubt man nun die Flamme wieder allmählich kleiner, so bemerkt man, wie der Nebel sich wieder verdichtet und absetzt. Zuerst erscheint der oberste Meniskus der Bleichloridschmelze da, wo diese an die Luft grenzt, wieder klar, dann senkt sich der Nebel in ziemlich scharfer Abgrenzung wieder herunter, das Bleichlorid wird oben aufgehellt, der Nebel sinkt in geschlossener Schicht immer weiter und weiter herunter, die gelbe Farbe des Bleichlorids verschwindet ebenfalls, und schliesslich wird die braunschwarze Nebelmasse bei dauernder Abkühlung scheinbar völlig von dem Regulus wieder aufgesogen. Derartige Nebelbildungen kann man bei den meisten Metallen in den allermeisten Salzschmelzen bemerken. Sehr häufig sind die Nebel charakteristisch gefärbt und in der Farbe scheinbar übereinstimmend mit derjenigen der entsprechenden Metalldämpfe. So z. B. ist der Zinknebel in einer reinen (!) Zinkchloridschmelze (siehe Teil 1, Zinkchlorid) bläulich gefärbt, der Kadmiumnebel braun, der erst bei sehr hohen Temperaturen auftretende Silbernebel schwarz. Die gleichen Nebelbildungen treten auch bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze an der Kathode auf. So zeigt sich z. B. bei Bleichlorid der Elektrolyt im Kathodenraum schwarz gefärbt, während der Anodenraum, besonders da, wo sich das Chlor entwickelt, gelb und klar ist. Durch die Beschreibung und Feststellung dieser Erscheinung ist selbstverständlich in keiner Weise ausgesprochen, von welcher Natur diese „Metallnebel" sind. Es lässt sich nun zeigen, dass die Stromverluste, sowie eine Reihe von eigentümlichen Erscheinungen bei der Polarisation in geschmolzenen Salzen in engstem Masse mit der Bildung dieser Metallnebel verknüpft sind und mit den Bewegungen, welche sie in den Schmelzen vollführen. Ohne Zweifel bietet schon die Tatsache der Erscheinung der Metallnebel eine Handhabe für das Verständnis der Elektrolyse geschmolzener Salze, und ist auch für die technische Durchführung dieser Elektrolysen nicht ohne Bedeutung.

Natur der Metallnebel. Was nun das Wesen der so entstehenden „Metallnebel" anbelangt, so ist deren Natur durchaus nicht völlig aufgeklärt. Es ist auch von vornherein nicht ausgeschlossen, dass die Natur der Metallnebel in vielen Fällen eine komplizierte sein kann. In manchen Fällen besteht der Metallnebel sicher aus nichts weiter, als einer Unzahl kleiner Tröpfchen aller Grössen von regulinischem Metall, in anderen Fällen mögen in dem Schmelzfluss unlösliche niedere Chlorüre oder andere Verbindungen dem Nebel beigemischt sein. Dass es sich in vielen Fällen um regulinische Metallteilchen handeln muss, ja geradezu um Metalldämpfe, wird dem Verständnis am meisten bei

den Versuchen am Kadmiumchlorid nahe gerückt. Der Schmelzpunkt dieses Elektrolyten liegt bei etwa 570°, sein Siedepunkt bei 964°. Eine Schmelze von Kadmiumchlorid kann also zwischen diesen Temperaturen im Fluss erhalten werden. Nun liegt aber der Siedepunkt des Kadmiummetalles gerade zwischen diesen Temperaturen, nämlich bei 780°. Es ist also möglich, metallisches Kadmium unterhalb einer Schmelze von Kadmiumchlorid zur Verdampfung und Destillation zu bringen. Man beobachtet nun, wenn man metallisches Kadmium unterhalb einer Kadmiumchloridschmelze allmählich seinem Siedepunkte nahe bringt, bis es ins Sieden gerät, kaum einen Unterschied in der Erscheinung der Nebelbildung, als nur in deren quantitativer Äusserung. Schon unterhalb des Siedepunktes steigt der braune Nebel von dem Metall auf, steigert man dann die Temperatur bis zum Siedepunkte des Metalles, so wird die Nebelbildung immer intensiver und stärker, bis endlich das Metall geradezu durch die Schmelze hindurchsiedet und sich oberhalb derselben an den kälteren Stellen der Gefässe metallisch kondensiert. Allerdings bemerkt man gleichzeitig bei den höheren Temperaturen, dass der Nebel teilweise von der Schmelze aufgenommen und absorbiert wird, wobei er verschwindet und eine dunkle, aber durchsichtige Lösung neben den Nebeln entsteht. Ob diese „Lösung" wiederum nur eine äusserst feine Suspension darstellt, ob sie als eine wirkliche Lösung des Metalles, als solches, in der Schmelze anzusehen sei oder ob das Metall von der Schmelze chemisch aufgenommen wird (wobei sich Metall und Chlorid etwa zu einem Chlorüre verbinden), lässt sich von Auge nicht entscheiden. Lässt man aber eine solche Schmelze erstarren, so stellt das Produkt im Gegensatze zu einer erstarrten reinen Kadmiumchloridschmelze, die eine rein weisse Farbe besitzt, eine stark grau gefärbte Masse dar. Leider ist es bisher nicht gelungen, einen Dünnschliff dieser hygroskopischen Masse herzustellen, der eine genügend starke Vergrösserung, etwa mit seitlicher Durchleuchtung, zur Beobachtung gestattet hätte. Bei mässigen Vergrösserungen erscheinen die Kanten der Kriställchen farblos, homogen und durchsichtig. Löst man hingegen die Schmelze in Wasser, so tritt kristallisiertes Kadmiummetall in äusserst feiner Verteilung daraus zu Tage. Bei mässigen Vergrösserungen unter dem Mikroskope ist bei Betrachtung des Lösevorganges in Wasser nicht zu erkennen, ob die Ausscheidung des kristallisierten Kadmiums unter Zersetzung erfolgt oder nicht.

Einer Anregung Bredigs folgend („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 7, S. 286 [1901]), haben R. Lorenz und G. Auerbach („Zeitschr.

f. anorg. Chemie", Bd 28, S. 1 [1901]) versucht, eine „Kadmiumlösung" in geschmolzenem Kadmiumchlorid nach dem Prinzipe von Tyndall zu untersuchen, d. h. zu prufen, ob das beim Durchgang intensiver Lichtstrahlen diffundierte Licht polarisiert sei oder nicht Wenn die Lösung lediglich aus feinen Tropfchen bestünde, würde sie die Erscheinungen der diffusen Zerstreuung zeigen müssen. Es wurde bei diesen Versuchen das in der Optik gebrauchliche Verfahren zur Prüfung auf elliptische Polarisation (vergl. Muller-Pouillets „Lehrbuch der Physik", Bd. 2, Abt. 1, S. 1143 u. 1149. Neunte Auflage von Pfaundler-Lummer, Braunschweig 1897) angewendet. Mit Hilfe eines Projektionsapparates mit Bogenlichtbeleuchtung wurde ein paralleler Lichtkegel erzeugt und dieser durch das geschmolzene Salz geschickt, in dem sich der Metallregulus befand. Es wurde dann von oben, also senkrecht zum Lichtkegel, durch ein Nicol in das Rohr hineingesehen und dasselbe gedreht. Bei Anwesenheit von polarisiertem Licht sollten sich nun Helligkeitsunterschiede zeigen, es wurden aber keine bemerkt Um dem Einwand zu begegnen, dass dieselben übersehen seien infolge Anwesenheit von elliptisch polarisiertem Lichte, das ja nur sehr geringe Helligkeitsunterschiede zeigt, wenn die Ellipse sich dem Kreise nahert, wurde eine Viertel-Undulationsglimmerplatte eingeschoben, um so ein linear polarisiertes Licht zu erhalten. Bei den beiden Versuchen, die ausgeführt wurden, Blei in Bleichlorid und Kadmium in Kadmiumchlorid, konnte weder ohne noch mit Glimmerplatte ein Helligkeitsunterschied wahrgenommen werden. Das deutet darauf hin, dass es sich hier um natürliches, unpolarisiertes Licht handelt, welches von den Metallteilchen reflektiert wurde, damit ist aber noch keine Entscheidung darüber getroffen, ob neben den suspendierten Metallteilchen nicht gelöstes Metall in homogener Lösung vorhanden ist. In Rücksicht auf die experimentellen Schwierigkeiten, mit welchen die Ausführung dieser Versuche verbunden ist, ist aus diesen ein abschliessendes Urteil noch nicht zu fällen.

Hingegen sind die „Zinknebel" in völlig reinem Zinkchlorid deutlich als metallische Tröpfchen sehr verschiedener Feinheitsgrade erkennbar. Die Ausbildung der Zinknebel in einer Schmelze von Zinkchlorid wurde von R. Lorenz in Gemeinschaft mit S. Grünauer studiert (S. Grünauer, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 39, S. 389 [1904]). Es gelang diesen beiden und R. Lorenz mit N. T. M. Wilsmore und E. Berl, eine Reihe von photographischen Aufnahmen des Zinknebelphänomens auszuführen. An dieser Stelle muss jedoch, um Missverständnissen vorzubeugen, folgendes erwähnt werden. Die

Untersuchungen über die Elektrolyse von geschmolzenem Zinkchlorid (siehe Teil I, „Zinkchlorid") haben ergeben, dass verschiedene Zinkchloridsorten je nach ihrem Wassergehalt sich hierbei verschieden verhalten. Elektrolysiert man sogen. „schlecht elektrolysierbares", wasserhaltiges Zinkchlorid, so wird die anfangs wasserklare Schmelze rasch getrübt. Es breitet sich in derselben ein schmutzigblauer bis schwarzgrauer Körper aus, welcher die ganze Schmelze erfüllt und undurchsichtig macht Diese Erscheinung darf nicht mit den Metallnebeln verwechselt werden, wenngleich sie unter Mitwirkung derselben zu stande kommt Sie erklärt sich folgendermassen.

1. Die Anode aus Kohle wird bei Gegenwart einer wasserhaltigen, also basischen Schmelze in ähnlicher Weise angegriffen, wie es etwa geschieht, wenn man Kohle in schmelzendes Ätznatron eintaucht oder als Anode in konzentrierten Alkalilösungen bei der Elektrolyse verwendet, desgleichen in erhitzter starker Schwefelsäure. Sobald sich an einer Kohlenanode Hydroxylionen entladen, wird die Kohle zu einer braunen Substanz oxydiert und gleichzeitig unter heftigem Krachen in feine Kohlepartikelchen zerstaubt In wässeriger Lösung ist diese Erscheinung durch die Untersuchungen von A. Coehn („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 2, S. 541 [1896]; Bd. 3, S. 424 [1897]) bekannt, dem es gelang, den Kohlenstoff aus solchen Lösungen an der Kathode wieder elektrolytisch abzuscheiden. Auch ist diese Zerstörung der Kohleanoden in der Praxis sehr wohl bekannt; sie tritt immer dann auf, wenn sich neben Chlorionen Hydroxylionen entladen, während Kohle sowohl in wässeriger Lösung, wie auch insbesondere bei der Elektrolyse geschmolzener Salze gegen reine Chlorionen beständig ist (R. Lorenz, „Zeitschr. f. angewandte Chemie" 1893, Nr. 11). Ein Teil des oben erwähnten schwarzgrauen Körpers besteht aus den in Lösung gegangenen Kohlekörpern und aus den durch Zerstäubung entstandenen Kohlepartikelchen.

2 Bei der Elektrolyse eines wasserhaltigen Zinkchlorids scheidet sich, wie R. Lorenz und H. S. Schultze (H. S. Schultze, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 29, S. 323 [1899]) gezeigt haben, in sehr feiner Verteilung ZnO und $Zn(OH)_2$ aus, weil metallisches Zink aus dem Wasser einer wasserhaltigen Schmelze von Zinkchlorid unter Wasserstoffentwicklung Zinkoxyd bildet R. Lorenz und H. S Schultze haben ferner gezeigt, dass das in den Schmelzen auf diesem Wege ausgeschiedene Zinkoxyd nach und nach eine bläuliche Farbe annimmt und das entstehende Produkt erwies sich als ein Analogon des Zinkstaubs (siehe Teil I, „Bildung von Zinkstaub in geschmolzenem Zinkchlorid"). Diese Erscheinung beruht darauf, dass der in der Schmelze

vorhandene Zinknebel durch das fein verteilte Zinkoxyd auf dessen Oberfläche kondensiert wird. Dieses Produkt, das Lorenz und Schultze, da sie keinen Kohlenstoff bei diesen Untersuchungen zugegen hatten, sozusagen rein darstellen konnten, mischt sich bei der Elektrolyse den Kohlenstoff-Farbungen und Partikelchen bei. Hieraus geht nun hervor, dass es unstatthaft ist, die graublaue bis schwarze Substanz, welche bei der Elektrolyse eines auch nur Spuren von Wasser enthaltenden geschmolzenen Zinkchlorids entsteht, mit der Erscheinung der Metallnebel zu verwechseln.

Die Metallnebelbildung tritt hingegen in ganz anderer Weise auf, wenn absolut trockenes und reines geschmolzenes Zinkchlorid der Elektrolyse unterworfen wird (siehe Teil I, „Zinkchlorid") Die Schmelze bleibt dann wasserklar, die Kohlenanode wird nicht angegriffen, Zinkstaub wird nicht ausgeschieden. Hingegen bemerkt man von der Kathode das Aufsteigen und Hinüberziehen von im auffallenden Lichte äusserst feiner Metalltröpfchen zur Anode mit quecksilberähnlichem Glanze, die sich bei höheren Stromdichten ganz leicht mit freiem Auge erkennen lassen, so dass die kleinsten eben nur einen unauflöslichen Nebel bilden. Sehr deutlich tritt die Erscheinung im Zylindertroge zu Tage, da in diesem Falle der Weg von der Kathode zur Anode ein kürzerer ist. In der Nähe der Anode wird er von dem sich dort entwickelnden Chlor aufgezehrt, was man ebenfalls mühelos beobachten kann. Beistehende Fig. 15 zeigt die photographische Abbildung eines Zylindertroges mit dem Metallnebel. Die nach vorne gedrehte, deutlich sichtbare Elektrode ist die Kathode, während die Anode, mit dieser parallel gehend, sich rückwärts im Troge befindet und durch Solarisation auf der Platte unsichtbar geworden ist. Am Boden des Rohres ist der abgeschiedene Zinkregulus sichtbar. Der von der Kathode ausgehende Metallnebel hat in diesem Falle eine fächerförmige Gestalt.

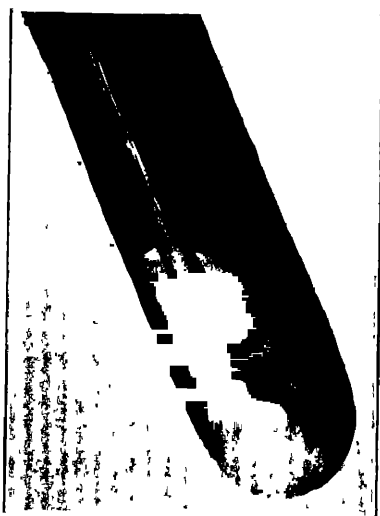



Fig 15

Durch Erhöhung der Temperatur werden auch hier diese Streifen

zum Verschwinden gebracht, so als ob eine wirkliche Auflösung des Metalles in der Schmelze stattfände.

Der Annahme einer echten Löslichkeit von Metallen in Schmelzflüssen stehen ohne Zweifel gewisse Bedenken entgegen. So z. B. erblickt Nernst („Theoretische Chemie“, 3. Auflage, S. 376) eine Besonderheit des metallischen Zustandes darin, dass für kein einziges Metall ein nicht metallisches Lösungsmittel bekannt sei, welches dasselbe ohne chemische Einwirkung zu lösen im stande wäre, und aus dem das reine Metall durch Kristallisation zurückgewonnen werden konnte. Und ebensowenig seien aus einer metallischen und einer nichtmetallischen Substanz gebildete isomorphe Gemenge bekannt. Ferner steht im engsten Zusammenhang mit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle ihre Undurchsichtigkeit. Es sind keine nichtmetallischen Substanzen bekannt, die erst in so dünnen Schichten durchsichtig werden, wie dies bei den Metallen der Fall ist. Im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie ist die optische Undurchsichtigkeit des metallischen Zustandes darauf zurückzuführen, dass sie sich im Gegensatz zur elektrolytischen Leitfähigkeit auch gegenüber so schnellen elektrischen Schwingungen, wie es die Lichtschwingungen sind, immer noch als gute Leiter verhalten, während bei den elektrolytischen Vorgängen die Elektrizität nur gleichzeitig mit Materie verschiebbar ist, also eine merkliche Trägheit besitzt.

Hiergegen ist jedoch einzuwenden, dass einerseits die Maxwellschen Gleichungen nur für gewöhnliche Temperaturen abgeleitet sind und sie nichts aussagen über etwaige Vorkommnisse, die bei höheren Temperaturen doch eintreten könnten, anderseits wäre es auch wohl denkbar, dass die Metalldämpfe und Nebel, bevor sie von den Schmelzen aufgenommen und gelöst werden, in den kolloidalen Zustand übergehen, resp. die Metalle in diesem Zustande in der „Lösung“ vorhanden sind. Hierauf hat Bredig („Über die Chemie der extremen Temperaturen“, Leipzig 1901) bei Besprechung der von R. Lorenz beobachteten „Metalllösungen“ aufmerksam gemacht. Auch darf erwähnt werden, dass, wenn der „durchsichtige“ Kohlenstoff, wie es mehr und mehr den Anschein gewinnt, wirklich als solcher in dem „undurchsichtigen“ metallischen Eisen löslich ist, dann auch die reziproke Löslichkeit nicht gut wohl von der Hand zu weisen ist. Endlich sei zu dieser Frage noch angemerkt, dass in dem gasförmigen Aggregatzustande die Kennzeichen des metallischen Zustandes verschwinden. Die „Auflösung“ der Metalle in den Salzschmelzen erfolgt aber stets unter Bedingungen, bei denen die Metalle bereits merkliche Dampfspannungen angenommen haben. Glühende Metalldämpfe leiten

aber kaum anders als glühende Luft (vergl. hierüber die Literaturzusammenstellung in Winkelmann, „Handb. d. Physik“, Bd. 3 [I], S. 343).

Analogie oder Identität mit den durch Metalle gefärbten Gläsern und den kolloïdalen Lösungen. Die Erscheinung der Metallnebelbildung und der Metalllösung in den schmelzflüssigen Elektrolyten weist eine durchgreifende und frappante Analogie mit den Erscheinungen an den durch Metalle gefärbten Gläsern auf, wie z. B. die goldhaltigen Rubingläser, deren Untersuchung in neuerer Zeit besonders durch R. Zsigmondy eine wesentliche Förderung erfahren haben. Es ist daher im folgenden von den Untersuchungen und Beobachtungen an gefärbten Gläsern das wichtigste Hierhergehörige ganz kurz zusammengestellt. Ein gefärbtes Glas kann als eine in ihrem Zustande bei hoher Temperatur fixierte Schmelze angesehen werden.

7. Durch Metalle gefärbte Glasflüsse und über kolloïdale Goldlösungen.

Am Schluss der im Jahre 1875 von Max Müller veröffentlichten Untersuchungen („Dinglers Polyt. Journ.“, Bd. 201, S. 147 ff. [1871]) über das goldhaltige Rubinglas ist auf die Anschauung verwiesen, dass das Glas, wenn es geschmolzen ist, die Eigenschaft habe, Metalle im regulinischen Zustand aufzulösen und dass das Rubinglas nichts anderes als eine erstarrte Lösung des Metalles im Glasfluss darstellt. Diese Anschauung wurde hierauf von P. Ebell („Dinglers Polyt. Journ.“, Bd. 213, S. 53 ff [1874]) einer ausführlichen Untersuchung unterzogen. Wegen der (siehe vorigen Abschnitt) angeführten unverkennbaren Ähnlichkeit der bei der Elektrolyse geschmolzener Salze auftretenden Erscheinungen der Metallnebel, mit den Erscheinungen an den Rubingläsern muss hier auf letztere eingegangen werden. Nach Ebell unterscheidet man zwei Hauptformen, in denen das goldhaltige Glas auftritt. Eine homogen durchsichtige und eine andere, in der das Gold in feinverteiltem Zustande ausgeschieden ist. Bei den Kupfergläsern unterscheidet man ausser dem blauen mit Kupferoxyd gefärbten Glase, dreierlei mit Kupfer rot gefärbte Gläser: den Kupferrubin, den Hämatinon und den Aventurin.

Der Hämatinon wurde von von Pettenkofer („Abhandl. d. naturw.-techn. Kommission d. königl. bayerischen Akad. d. Wissenschaften“, Bd. 1, S. 123 ff.) wiedererfunden und untersucht. Nach

von Pettenkofer beruht die Farbe des Hämatinons und des Aventurins auf Abscheidung von Kupferoxydulsilikat. Wöhler hingegen, der den Aventurin schon früher („Ann. d. Chemie“, Bd. 45, S. 123) untersuchte, hält die betreffenden Kristalle einfach für metallisches Kupfer Frémy und Clémandot („Dinglers Polyt. Journ.“, Bd 99, S. 465) stützen sich auf Wöhlers Ansicht, hingegen meint Hautefeuille („Bull. de la Soc d'Encouragement“ 1861, S. 609), dass deshalb kein metallisches Kupfer vorhanden sein könne, weil die Masse mit Quecksilbersalzen nicht weiss wird Die Ansicht, dass es sich um Kupfermetall in den gefärbten Gläsern handelt, ist dann von Ebell wohl so gut wie sicher gestellt worden, so weit dies auf chemischem Wege möglich ist

Die Kupferrubingläser entstehen auf zweierlei Weise. Erstens, indem das fertige Glas mit einer Mischung von Kupferhammerschlag und Terpentinöl eingebrannt wird (Lasur) und zweitens, durch Schmelzung, indem die Glasmasse von vornherein mit den kupferhaltigen Materialien verschmolzen wird. Für den ersteren Fall handelte es sich bei der Untersuchung Ebells darum, nachzuweisen, ob die Reduktion des Kupfers bis zu metallischem Kupfer vorschreitet, oder ob dieselbe beim Oxydul, resp. Oxydulsilikat stehen bleibt. Die Versuche ergaben, dass man Reduktion bis zu metallischem Kupfer annehmen muss. Beim Verschmelzen des Oxyds mit dem Glas entsteht kein Rubin, wenn die Atmosphäre nicht reduzierend war. Bringt man ein derartiges Glas in eine reduzierende Atmosphäre, so entwickelt sich die Rubinfarbe. Dies geschieht z. B. beim Glühen im Wasserstoffstrom Füllt man ein Glasrohr mit Kupferdrehspänen und erhitzt bis zum Glühen im Wasserstoffstrom, so bildet sich kein Rubinglas. Erhitzt man jedoch das Rohr im Luftstrom und dann nach einiger Zeit im Wasserstoffstrom, so entwickelt sich der Rubinglanz. Das Kupfer geht als Kupfersilikat in Lösung und die Rubinfarbe entsteht durch Reduktion dieser Verbindung. Dass die Reduktion hierbei bis zu metallischem Kupfer vor sich geht, folgt u. a. aus folgendem Versuch: Beim Erhitzen des Rohres mit Kupfer im Luftstrom kann man bemerken, dass sich das Kupfer mit schwarzem Kupferoxyd überzieht, welches sich teilweise in dem Glase auflöst. Bei der Reduktion im Wasserstoffstrom wird nun das überschüssige, an der Glaswand haftende Kupferoxyd zu Metall (nicht Oxydul) reduziert, während sich an den unmittelbar anliegenden Stellen im Glase die Rubinfarbe entwickelt. Nach Ebell ist es wohl nicht anzunehmen, dass sich bei gleicher Temperatur im Glase Oxydul, ausserhalb des Glases aber Metall bilden soll. Die auf-

fallendsten Resultate erhielt Ebell bei der Untersuchung des im Schmelzflusse erzeugten Rubinglases. Hierbei konnte er nämlich die Kupferoxydultheorie dadurch prüfen, dass ein tatsächlich kupferoxydulhaltiges Glas erzeugt und dessen Verhalten untersucht wurde. Setzt man Kupferoxydul zu einem Satz klaren Glases im Schmelzflusse, so löst es sich darin auf. Nach dem Abkühlen erhält man ein blaues Glas, das Kügelchen von metallischem Kupfer enthält. Das Oxydulsilikat zersetzt sich also in der Hitze in Oxydsilikat und metallisches Kupfer. Der Hämatinon unterscheidet sich dadurch vom Rubin, dass man in demselben unter dem Mikroskop bereits deutlich einen prachtvoll kristallisierten metallglänzenden Körper wahrnimmt. Im Aventurin endlich erreichen die Kristallflitter makroskopische Grösse. Bereits Wöhler hat diese Flitter als metallisches Kupfer angesehen. Er schloss dies aus der Ähnlichkeit derselben mit dem kristallinischen Kupfer, welches aus Kupferoxydsalzen durch phosphorige Säure gefällt wird. von Pettenkofer machte dann im Jahre 1857 gegen Wöhlers Annahme den Einwand geltend, dass Aventurin auf geschliffenen Flächen nirgends roten Metallglanz zeige. Wenn die Kristalle metallisches Kupfer wären, so müsste auf dem Schliff ein Metallglanz hervortreten. Seiner Ansicht nach sind daher die Flimmer des Aventurin Kristalle von Kupferoxydulverbindungen. Im Jahre 1861 bekannte sich Hautefeuille zu derselben Ansicht. Wenn die Kristalle metallisches Kupfer wären, so müsste Aventurin beim Schmelzen ein Metallkorn geben. Ferner sei ein zweiter Einwand in dem Verhalten des Aventurin gegen Kalilauge zu suchen. In der siedenden Lauge löst sich das feingepulverte Glas auf. Unterbricht man die Wirkung des Kalis in dem Moment, wo sich ausschliesslich die glasige Grundmasse gelöst habe, so bleibt ein violetter Rückstand, den Hautefeuille für die ausgeschiedenen Kristalle hält, welcher an der Luft grün wird, aber mit Quecksilbersalzen nicht weiss wird und sich also nicht wie metallisches Kupfer verhält. Nach Ebell ist jedoch bei diesen Einwänden gegen die Ansicht Wöhlers einmal die ausserordentliche Dünne der Kristallblättchen des Aventurin völlig übersehen, durch welche beim Schleifen das Entstehen eines Metallschliffes unmöglich ist. Ferner ist unberücksichtigt gelassen, dass das Metall beim Schmelzen der Gläser in der Wärme wieder gelöst wird, welches beim Erkalten sich abscheidet. Ausserdem sind die mit Kalilauge zurückbleibenden Teile durchaus nicht die Aventurinteilchen. Um über die metallische Natur der Kristalle zu entscheiden, stellte Ebell folgenden Versuch an: Es musste ein Reagens gefunden

werden, welches einerseits eine sichere Reaktion auf metallisches Kupfer bietet, während es anderseits jede Möglichkeit einer etwaigen Aufschliessung des Glases ausschliesst. Ein solches Mittel wurde in der Lösung von Silbernitrat in absolutem Alkohol gefunden. Digeriert man feingepulverten Aventurin einige Tage mit dieser Lösung, so hinterlässt das zur Trockne gedampfte Filtrat keine Spur von Kieselsäure und nimmt, mit Ammoniak versetzt, eine blaue Farbe an. Anderseits gibt das bis zum völligen Verschwinden der Silberreaktion mit Alkohol ausgewaschene Glas nach dem Ansäuern mit Salpetersäure eine starke Silberreaktion. Auf Grund dieser Versuche spricht sich Ebell entschieden für eine Löslichkeit des metallischen Kupfers als solches im Glasflusse aus. Kühlt man Glas, in welchem metallisches Kupfer gelöst ist, rasch ab, so erstarrt die Schmelze farblos, weil die wirkliche Metalllösung farblos ist. Sobald man dies Glas langsam erwärmt (Anlaufenlassen), so **kondensiert sich das Kupfer metallisch aus der übersättigten Lösung zu den Nebeln, welche die Ursache der Glasfärbungen sind.** Im Verlauf seiner weiteren Untersuchungen geht dann Ebell auf die silbergefärbten Gläser ein und findet dort dieselben Verhältnisse.

Als färbendes Pigment in einem purpurgefärbten Glase wurde von L. Jatschewsky („Verhandl. d. k. russ. min. Gesellsch.“, Bd. 37, S. 57, „Zeitschr. f. Kristallogr.“, Bd. 34, S. 700) ebenfalls kristallisiertes metallisches Kupfer nachgewiesen.

Zahlreiche verwandte Versuche hat R. Zsigmondy an silberhaltigen Gläsern ausgeführt (Dinglers „Polytechn. Journ.“, Bd. 306, Heft 3 u. 4 [1897]). Er kommt zu dem Resultat, dass das Silber als Oxyd vom Glase aufgenommen wird, sich aber dann darin durch verschiedene Reduktionsmittel in Metall verwandeln lässt, welches in einem dem kolloïdalen Zustande völlig gleichwertigen im Glase verharrt oder auch als dichte Trübung ausgeschieden wird.

Schon aus diesen Untersuchungen geht wohl unverkennbar die Analogie hervor, welche die mit Metallen gefärbten Gläser mit den mit Metallnebeln erfüllten geschmolzenen Elektrolyten besitzen. Hier wie dort bemerkt man die Tatsache, das sich ein Nebel in den Schmelzen verteilt, derselbe kann bei hohen Temperaturen „gelöst“ werden und „verschwinden“; aus der „Lösung“ scheiden sich beim Abkühlen die Nebel wiederum ab. In den Gläsern, wie bei dem Kadmiumchlorid, erscheint das Metall nach dem Erstarren in Gestalt prachtvoller, wenn auch äusserst feiner Kriställchen der verschiedensten Grössenordnungen. Hier, wie dort, sind viele der Nebel und Färbungen unzweifelhaft als regulinische Metalle anzusehen; hier,

wie dort, taucht die Frage nach der Natur der „Lösungen“ der Metalle auf; hier, wie dort, wird sie verwischt durch das nicht völlige Ausgeschlossensein chemischer Einwirkungen, niedrigerer Verbindungsstufen, aber hier, wie dort, drängen doch viele Tatsachen zu der Annahme, dass neben den durch chemische Wirkungen erreichbaren „Lösungen“ doch auch auf eine wirkliche Löslichkeit der Metalle in Schmelzflüssen Bedacht genommen werden muss.

Am besten untersucht sind diese Verhältnisse begreiflicherweise an den wertvolleren Gläsern, doch mag es nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass diese Erscheinungen auch bei den gewöhnlichen Gläsern keine vereinzelten, sondern verbreitete sind. Was ist die schwarze Substanz, welche sich in einem Bleiglase beim Erhitzen desselben vor der reduzierenden Gebläseflamme ausscheidet? Ist sie Bleioxydul, welches bei diesen Temperaturen vielleicht nicht beständig ist oder sich in dem Glase als farbloses Oxydulsilikat lösen könnte, oder ist sie metallisches Blei in Nebelform?

Von ganz besonderem Interesse für die Erkenntnis der Natur der Metallnebel in den gefärbten Gläsern sind die Untersuchungen von Richard Zsigmondy an den Goldrubingläsern. Diese Untersuchungen nahmen ihren Anfang bei den kolloidalen wässerigen Goldlösungen (vgl. „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 4, S. 546 [1898]). Es gelang ihm, wässerige Lösungen von Gold herzustellen, die auch nach langem Stehen nichts absetzen. Eine solche Lösung liess sich durch Dialyse bis auf den Gehalt von $^1/_{10}$ % Gold einengen. Versetzt man eine solche rote Lösung mit Kochsalz oder mit verdünnten Säuren, so wird sie momentan blau. In den blauen Flüssigkeiten ist das Metall schon zu grösseren Teilchen vereinigt, schliesslich fällt es pulverförmig heraus. Bei der Elektrolyse scheidet sich das Gold an der positiven Elektrode als schwarzes Pulver ab, das nach dem Trocknen Metallglanz annimmt. Trennt man die positive Elektrode von der Flüssigkeit durch eine Membran, so fällt das Gold auf dieser als blauschwarzes Pulver nieder. Von Schimmelpilzen wird das Gold aus der Flüssigkeit aufgenommen. Sie kondensieren es auf ihrem Gewebe, so dass kolloïdale Goldlösungen unter Umständen ganz von Schimmelpilzen entfärbt werden können. Mit Quecksilber lassen sich die Lösungen nicht ausschütteln.

Obige Mitteilungen ergänzte Zsigmondy durch eine Reihe ausführlicher Untersuchungen über die kolloïdalen Lösungen des Goldes („Ann. d. Chemie“, Bd. 301, S. 29 u. 362 [1898]) und einige Anwendungen dieser Lösungen, als Reagens auf Kolloïde („Zeitschr. f. analyt. Chemie“ 1901, S. 697) und zur Charakterisierung von

Eiweissstoffen (Schulz und Zsigmondy, „Zeitschr. f. d ges. Biochemie“, Bd. 3, S. 137 [1902]).

In diesen Arbeiten werden Darstellung und Eigenschaften der Goldlösungen genau beschrieben; es wird der Nachweis geführt, dass es sich in den Lösungen wirklich um metallisches Gold handelt; niedergefallenes Gold enthalt keine genügenden Mengen von Sauerstoff, als dass eine Oxydationsstufe des Metalles in der Lösung anzunehmen wäre. Auch wurden die Absorptionsspektra der roten und blauen Goldlosungen bestimmt. Ferner wurden im Anschluss an die Arbeiten Faradays uber kolloidale Goldlösungen (Experimental Relations of Gold and other Metals to light. „Philosoph. Trans.“ 1857, S. 145) Versuche darüber angestellt, wie sich die verschiedenen Goldlösungen im durchfallenden Lichte verhalten. Es ergab sich, dass sie bei auffallendem Lichte meist schwache, falsche Fluoreszenz oder diffuse Zerstreuung zeigen. Je feiner die Goldverteilung, desto schwächer die Reflexe. Man kann Flussigkeiten von gleichen Goldgehalten herstellen, die ausserordentlich stark getrubt sind und im auffallenden Lichte das Aussehen von mattgeschliffenem Kupfer bekommen. Bei den feineren Losungen ist hingegen die Hauptmenge des Goldes im auffallenden Lichte unsichtbar. Alle goldhaltigen Flussigkeiten, auch die stark getrübten, erscheinen unter den stärksten mikroskopischen Vergrosserungen bei gewohnlicher Beleuchtung als homogen. Der Cassiussche Goldpurpur enthält kolloidales metallisches Gold.

Von ganz besonderem Interesse ist nun die Frage nach der Natur der kolloïdalen Goldlosungen. Zsigmondy unterscheidet in seinen verschiedenen Mitteilungen stets zwischen solchen goldhaltigen Flüssigkeiten, aus denen sich, wenn auch vielleicht erst nach längerer Zeit, noch Metall absetzt, und solchen, bei denen dies Absetzen überhaupt nicht mehr stattfindet. Diese Flussigkeiten lassen sich sogar bis zu einem gewissen Grade einkochen, ohne Metall fallen zu lassen. Sie werden von Zsigmondy als Lösungen bezeichnet.

Im weiteren Verfolg seiner Untersuchungen unternahm es R. Zsigmondy, in Gemeinschaft mit H. Siedentopf, die Teilchengrössen der kolloidalen Goldlösungen messend zu verfolgen („Zeitschrift fur Elektrochemie“, Bd. 8, S 684 [1902]). Wie schon aus den Arbeiten von Linder und Picton, Lobry de Bruyn („Rec. d. trav. chim. d. Pays Bas.“, Bd. 19, S. 236 [1900]). Hardy („Zeitschr. f physik. Chemie“, Bd 33, S. 385 [1900]), Bredig („Anorganische Fermente“, Leipzig 1901, S. 21), Donnan („Zeitschr. f. physik. Chemie“, Bd. 37, S. 735 [1901]) hervorgeht, kommen bei

den kolloidalen Lösungen Teilchengrössen in Betracht, deren obere Grenze unter dem Auflösungsvermögen des Mikroskopes liegt, deren untere aber noch nicht genau festgestellt ist. Bedenkt man, dass der geringe osmotische Druck, welchen Kolloidlösungen zeigen, resp. die geringe beobachtete osmotische Trennungsarbeit, zu erklären sein kann aus Verunreinigungen mit Kristalloiden aus der elektrischen Potentialdifferenz zwischen den Teilchen und dem umgebenden Medium („pseudo-osmotischer Druck") u. a. m., wie Bredig („Anorganische Fermente") ausführte, dass anderseits das Mikroskop, dieser sichere Führer durch das Gebiet des Heterogenen, nach bisherigen Anschauungen bei Grössen unter etwa halber Wellenlänge versagt, so wird man erkennen, dass das weite Gebiet zwischen den molekularen Dimensionen und der Grenze des Auflösungsvermögens des Mikroskopes bisher der Erforschung wenig zugänglich war. Von H. Siedentopf und R. Zsigmondy wurde mit den Mitteln der Firma C. Zeiss eine diesbezügliche (mikroskopische) Methode ausgearbeitet, die es ermöglichte, über die Grösse und einige physikalische Eigenschaften von Teilchen sehr fein zerteilter Materie Aufschlüsse zu geben, die man mit den bisherigen Mitteln nicht erhalten konnte.

Es ergab sich bei der Untersuchung der Flüssigkeiten ein Unterschied zwischen grober und feiner Zerteilung und überdies die bemerkenswerte Tatsache, dass die grösseren Teilchen ruhig schweben, während die kleineren in äusserst lebhafter Bewegung sich befinden.

Die kleinsten, der Beobachtung zugänglichen Goldteilchen im Hydrosol des Goldes zeigen eine kombinierte Bewegung, zusammengesetzt aus einer Translationsbewegung, bei welcher das Teilchen in $1/_6$ bis $1/_8$ Sekunde den 100 bis 1000 fachen Betrag seines eigenen Durchmessers zurücklegt, und einer Oscillationsbewegung von erheblich kürzerer Periode, wobei die Möglichkeit des Vorhandenseins einer Oscillationsbewegung höherer Ordnung und kleinerer Amplitude wahrscheinlich ist.

Diese Bewegung bedingt ein fortwährendes Durchmischen der Flüssigkeit, und sie dauert Stunden, Wochen, Monate an und, wenn die Flüssigkeit haltbar ist, selbst Jahre lang.

Träge und langsam ist dagegen die der Brownschen analoge Bewegung der grösseren Goldteilchen, die den Übergang zum gewöhnlichen suspendierten Golde bilden.

Die Untersuchung von anderen kolloidalen Lösungen hat gezeigt, dass auch in diesen die verschiedenartigsten Teilchengrössen enthalten sein können. So erwies sich eine verdünnte Gelatinelösung nach zwei Tagen als ganz durchsetzt mit Hydrogelteilchen in verschiedenen Grössen.

Auch andere Kolloidallösungen erwiesen in vielen Fällen das Vorhandensein grösserer Gelteilchen, die das Licht polarisierten, neben Teilchen, die nicht polarisierten. Dies ist zu beachten bei der Beurteilung von Flüssigkeiten nach Tyndalls Versuch.

Den kleinen Teilchen von Karminlösungen, kolloïdalem Golde, löslicher Stärke, Leim u. s. w. war bisher durch direkte Beobachtung nicht beizukommen, es ist jedoch zu erwarten, dass man im Verein mit anderen Methoden auch über deren Grösse einige Auskunft wird erhalten können

Weitere Mitteilungen über die Teilchen in kolloidalen Goldlösungen macht R. Zsigmondy in den Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft (Bd. 5, Nr. 2 [1903]) Bei der Bestrahlung der Lösungen durch den Lichtkegel ergab sich bei Betrachtung mit freiem Auge, dass bei entsprechenden Verdünnungen stark getrübter Flüssigkeiten noch weniger als 10^{-8} mg Gold sich an der Spur des Lichtkegels nachweisen liessen, also geringere Mengen als mit Hilfe der Spektralanalyse nachweisbar sind. Unter dem Mikroskop erkennt man jedoch bei dieser Versuchsanordnung in diesen Fällen bei 100 facher Vergrösserung Tausende von blitzenden Goldteilchen, deren Grösse kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist.

Die Methode, nach welcher diese Bestimmungen ausgeführt sind, ist ausführlich von H. Siedentopf und R. Zsigmondy („Ann. d. Physik", Bd. 10, S. 1 [1903]) beschrieben und mathematisch-physikalisch begründet Der Apparat beruht darauf, dass man einen seitlichen Lichtkegel von möglichster Intensität durch das Objekt streichen lässt und gleichzeitig denselben mit dem Mikroskop betrachtet.

Für solche Untersuchungen sind alle Objekte, feste oder flüssige, getrübte oder kolloidale Medien, geeignet, vorausgesetzt, dass die mittleren Abstände der einzelnen darin suspendierten oder kolloïdal gelösten Teilchen nicht kleiner sind als etwa eine halbe Wellenlänge des Lichtes. Sind die Teilchen selbst kleiner als etwa eine halbe Wellenlänge, so erscheinen sie im Mikroskop als Beugungsscheibchen, vorausgesetzt, dass obige Bedingung betreffs der Abstände erfüllt ist.

Solche Teilchen werden als „ultramikroskopische" Teilchen bezeichnet. Die Wahrnehmung von Details oder Strukturen dieser Teilchen durch mikroskopische Beobachtung ist natürlich unmöglich.

Die voraussichtliche Grenze, die nach dieser Methode der Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen zu erreichen sein wird, ist durch die ungefähre Grenze der Lichtempfindlichkeit des Auges bedingt. Sie ergibt sich approximativ entsprechend einem Kreise von etwa $^4/_{1000000}$ mm Radius

Folgendes Beispiel sei angeführt: Ein Goldrubinglas enthalte in einem Kubikmillimeter Glas im ganzen 80 Millionstel Milligramm Gold; R. Zsigmondy und H. Siedentopf konnten sich durch Auszählung kleiner Raumelemente überzeugen, dass in einem Kubikmillimeter Rubinglas meist mehrere Milliarden Goldteilchen enthalten sind. Nimmt man einen Abstand von einem μ an, so sind in einem Kubikmillimeter 1000000000 Teilchen vereinigt, und ein Teilchen hat dann das Gewicht von

$$\frac{80}{1000000 \times 1000000000} \text{ Milligramm}$$

Die kleinsten Goldteilchen, welche auf diese Weise, allerdings nur mit grösster Mühe, bei hellster Sonnenbeleuchtung sichtbar waren, hatten eine Masse von weniger als 10^{-15} mg, wohl die kleinsten Gewichtsmengen, die bisher direkt wahrgenommen werden konnten.

Zum Vergleich diene der Nachweis von $0{,}14 \times 10^{-6}$ mg Natrium (Kirchhoff und Bunsen) und 7×10^{-14} mg Wasserstoff (Emich) mittels Spektralanalyse, ferner von $2{,}2 \times 10^{-9}$ mg Mercaptan (Fischer und Penzoldt) und 10^{-11} mg Jodoform (Berthelot) durch den Geruchssinn. Aus der Gewichtsmenge der Goldteilchen lässt sich deren Lineardimension berechnen, wenn die Annahme gemacht wird, dass die Teilchen Würfelform besitzen und dass ihr spezifisches Gewicht gleich dem des massiven Goldes ist. Es ergaben sich hierbei als obere Grenzen der sichtbaren Teilchen in verschiedenen Rubingläsern Werte von 4 $\mu\mu$ bis 30 $\mu\mu$ (1 μ = 1 Milliontelmillimeter). Es wurden jedoch auch rote Goldrubingläser und kolloidale Goldlösungen beobachtet, deren Teilchen viel kleiner als 4 $\mu\mu$ sein mussten, denn es zeigten sich in ihnen keine sichtbaren Goldteilchen, es war vielmehr in ihnen nur mehr eine schwache Andeutung einer Inhomogenität an der mehr oder minder deutlichen Spur des Lichtkegels zu erkennen. Auch waren farblose, optisch leere Goldrubingläser untersucht worden, die durchaus als homogene Lösungen des Metalles angesehen werden müssen.

Diesen letzterwähnten gefärbten oder farblosen Rubingläsern dürften die „aufgelösten" Metallnebel entsprechen. Die eigentlichen Metallnebel mit sichtbaren Teilchen scheinen dagegen beträchtlich gröbere Zerteilungen zu enthalten, als die Mehrzahl der Rubingläser. Zwischen diesen beiden Extremen gibt es zweifellos alle Arten von Übergängen, gerade so wie bei den metallhaltigen Gläsern.

8. Die Bildung niederer Verbindungsstufen.

Chlorüre.

Wie bereits früher (siehe S. 33) auseinandergesetzt, besteht eine der Ursachen der Störungen der Elektrolyse geschmolzener Salze darin, dass sich niedere (oder höhere) Verbindungsstufen bilden. Diese können dann von der Kathode zur Anode (oder umgekehrt) gelangen und werden dort reduziert (oder oxydiert) und wirken so reststrombildend, d. h. die Stromausbeute vermindernd.

Diese Erklärung der Stromverluste bei der Elektrolyse geschmolzener Salze bietet in allen den Fällen keinerlei Schwierigkeit, in denen Elektrolyte zur Anwendung kommen, bei denen ein Übergang in eine niedere oder höhere Verbindungsstufe bekannt ist, nach dem sonstigen chemischen Verhalten der betreffenden Stoffe möglich, wahrscheinlich oder selbstverständlich ist. Es kann daher füglich von einer Zusammenstellung derartiger einfacher Fälle und Beispiele Abstand genommen werden.

Hingegen sind in der Literatur bei einer Reihe von Fällen Subhaloïde als bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze gebildet, zur Erklärung der dabei auftretenden Störungen angenommen worden, bei denen nach den sonstigen bekannten chemischen Eigenschaften solche kaum zu erwarten waren. Und diese Fälle bedürfen einer näheren Besprechung, die im folgenden durchgeführt werden soll. Viele dieser Verbindungen stehen mit unseren Anschauungen über die Valenz der Elemente geradezu so sehr im Widerspruch, dass es durchaus notwendig ist, zu untersuchen, wie weit deren Annahme nicht von der Hand gewiesen werden kann oder aber wie weit es sich etwa nur um unrichtig interpretierte Beobachtung der oben beschriebenen Metallnebelbildungen handelt. Denn in der Tat, wenn so fundamental wichtige und interessante Verbindungen sich in den Schmelzflüssen bei der Elektrolyse wirklich bilden, so hat die Forschung wohl in aller erster Linie die Aufgabe, dieselben festzustellen und zu beweisen. Aber man darf es nicht als ein Privilegium der Elektrolyse geschmolzener Salze betrachten, dass man hier mit einer sonst nicht üblichen Leichtigkeit von chemischen Verbindungen spricht, die unseren sonstigen chemischen Ansichten nicht konform sind. Teilweise entstammt die Annahme derselben noch aus Zeiten, in denen diese chemischen Anschauungen noch nicht vollendet waren.

H. Davy war wohl der Erste, der eine derartige Annahme machte (Elektrochemische Untersuchungen, „Ostwalds Klassiker", Nr. 45, S. 60). Er gibt an, dass, wenn man das von ihm isolierte

Kaliummetall in einer kleineren Menge von Sauerstoffgas, als erforderlich ist, um es ganz in Kali zu verwandeln, allmählich nur bis etwa 400 ° F. erhitzt, sich die Farbe desselben in Rotbraun verwandelt und man nach dem Erkalten alles Sauerstoffgas verschluckt findet. Es ist dann ein fester grauer Körper gebildet, der aus Kali und Kaliummetall, das nicht vollständig oxydiert ist, bestehen soll. Lässt man zu diesem Körper Wasser hinzutreten oder erhitzt man ihn an der Luft, so verwandelt er sich ganz in Kali. Auch gibt Davy an, man erhalte eine Verbindung von Kalium mit weniger Sauerstoff als nötig ist, um Kali zu bilden, wenn man Kaliummetall unter gehöriger Vorsicht mit Kali zusammenschmilzt. In diesem Falle verliert das Kalium schnell seinen Metallglanz und gibt eine rötlichbraune oder dunkelgraue „Verbindung“, welche, der Luft ausgesetzt, sehr bald die ganze, ihr nötige Menge von Sauerstoff aufnimmt und sich dabei in Kali verwandelt. Davy berichtet ferner, dass diese „Verbindung“ auch erhalten wird, wenn bei den elektrolytischen Versuchen zur Darstellung des Kaliums „die Elektrizität sehr kräftig und das Kali stark erhitzt ist“.

Bei Gelegenheit ihrer Untersuchungen über Rubidium und Cäsium machten dann Bunsen und Kirchhoff („Pogg. Ann. der Physik“, Bd 113, S. 364 [1861]) die Bemerkung, diese Metalle verhielten sich bei der elektrolytischen Abscheidung wie das Kalium, indem bei diesem ebenfalls die Bildung eines Chlorürs zu beobachten sei, ohne dass jedoch irgend etwas Näheres über dieses „Chlorür“ von diesen Forschern angegeben worden wäre. Die Stromverluste bei der Abscheidung des Rubidiums und Cäsiums führen Bunsen und Kirchhoff ebenfalls auf die Bildung von Subchloriden zurück. Bei der Abscheidung des Rubidiums bemerken sie hierüber folgendes: „Leitet man durch geschmolzenes Chlorrubidium einen Strom, der von einer Graphitstange als der positiven Elektrode zu einem Eisendraht als dem negativen Pol geht, so sieht man an dem letzteren das abgeschiedene Rubidium zur Oberfläche aufsteigen und mit rötlichem Lichte verbrennen. Umgibt man den Eisenpol mit einem Glasglöckchen, durch welches man während des Versuches trockenes sauerstofffreies Wasserstoffgas leitet, so hört zwar die Verbrennung auf, allein das Metall sammelt sich demungeachtet nicht in dem Glöckchen an, sondern verschwindet in dem Masse, als es entsteht, indem es das Chlorrubidium zu Subchlorür reduziert, welches sich im Chlorid auflöst. Dieses nimmt dadurch in der Nähe des Eisenpoles eine intensiv metallblaue Farbe an. Obgleich sich in der blauen, völlig durchsichtigen Masse weder mit

blossem Auge, noch unter dem Mikroskop die geringste Spur einer metallischen Substanz erkennen lasst, zersetzt dieselbe doch das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung einer farblosen Lösung, die stark alkalisch reagiert." Bei der Abscheidung des Cäsiums heisst es dann: „Behandelt man geschmolzenes Chlorcasium im Kreise einer kraftigen Kohlenzinkbatterie, so zeigen sich ganz dieselben Erscheinungen, wie bei Chlorkalium und Chlorrubidium."

Diese Angaben Bunsens wurden dann von H. Rose („Pogg. Ann. d. Physik", Bd 120, S. 1 [1863]) aufgegriffen, indem er daruber schreibt. „Es ist Bunsen gelungen, den Chlorverbindungen der alkalischen Metalle Chlor zu entziehen, namentlich dem Chlorkalium, dem Chlorrubidium und dem Chlorcäsium, und zwar durch Elektrolyse, und sie in niedrigere Chlorverbindungen von intensiv metallblauer Farbe zu verwandeln, die sich in den geschmolzenen Chlormetallen auflosen konnen Man kann diese Chlorverbindungen sehr leicht auch ohne Hilfe der Elektrizitat durch Zusammenschmelzen von Kalium mit Chlorkalium in einem Strome von Wasserstoffgas darstellen Man erhalt dann eine intensiv dunkelblaue Salzmasse, die sich in Wasser unter Wasserstoffgasentwicklung in Chlormetall und Alkalihydrat zersetzt. Chlornatrium mit Natrium im Wasserstoffstrome zusammengeschmolzen, geben eine graublaue geschmolzene Masse. Man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass diese Subchlorüre halb so viel Chlor enthalten als die Chlormetalle." Wie hieraus ersichtlich, werden auch von Rose derartige Verbindungen wohl angenommen, aber in keiner Weise durch Analyse oder Isolierung derselben bewiesen.

Das Cäsiumsubchlorid wird auch von Setterberg in der in Bunsens Laboratorium von diesem ausgeführten Arbeit („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 211, S. 100 [1882]) angenommen. Er beschreibt es als eine vom negativen Pol herabrinnende dunkelgefärbte Strömung, die sich in dem geschmolzenen Cäsiumchlorid verteilt und mit diesem nach dem Erkalten eine graugefärbte Masse bildet, welche mit Wasser Wasserstoff entwickelt. Bei der Elektrolyse des Cäsiumcyanids erhielt Setterberg diese Erscheinung nicht, woraus er den Schluss zieht, dass sich wohl ein Cäsiumsubchlorid, nicht aber ein Subcyanid bildet. Auch diese Angaben sind wohl nicht mehr wie rein qualitative und wurden heute nicht mehr als Beweis fur die der Existenz einer neuen Verbindung angenommen werden. Nichtsdestoweniger finden wir diese Annahme in der nachfolgenden Zeit bis jetzt immer wieder und vielfach sogar als Tatsache (!) hingestellt, und zwar sowohl

in der Patentliteratur, als auch in der wissenschaftlich-technischen Literatur. So wird die Bildung der Subhaloide beispielsweise in dem Patent von Grabau (D. R.-P. Nr 56230 vom 18 Marz 1891) angenommen

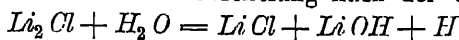
Borchers („Elektrochemie", 2. Aufl., S 60) vertritt hingegen den Standpunkt, dass die Annahme der Bildung der Alkalisubhaloide, obwohl dieselbe nicht bewiesen sei, wesentlich zur Erklarung der Stromverluste seien, indem er schreibt: „Es wird vielfach angenommen, dass sich Natrium mit Natriumchlorid zu einem Chlorür vereinigt und dass die Bildung dieses Chlorürs mit der Temperatur des Kochsalzes zunehme. Bewiesen ist diese Behauptung nicht mit Sicherheit, wahrscheinlich ist sie jedoch, denn je höher die Temperatur des Elektrolyten, desto schlechter die Ausbeute an Natrium. Wenn sich Chlorur bildet, so ist natürlich auch die Moglichkeit vorhanden, dass es an der Anode zum grossten Teil wieder in Chlorid verwandelt wird. Ein entsprechend grosser Teil der Stromarbeit wäre somit vergebens gewesen"

Durch die Anschauungen, welche R. Lorenz über die Loslichkeit von Metallen in ihren Salzschmelzen und über die Bildung der Metallnebel entwickelt hat (siehe die vorigen Abschnitte), sowie durch die Untersuchungen über den Einfluss dieser Phänomene auf die Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze bedarf man nun nicht mehr unbedingt der Annahme von Subhaloiden als der einzig möglichen Erklärung der Stromverluste.

In neuester Zeit fand nun auch L. Stockem („Metallurgie", Bd. 1, S. 20 [1904]; „Zeitschr. f. angew. Chemie", Jahrg. 17, S. 431 [1904]) bei Versuchen über das Verhalten des Natriums in geschmolzenem Natriumchlorid, dass eine Bildung von Chlorur nicht stattfindet. Er schmolz das Metall in einer Wasserstoffatmosphäre in einem Nickeltiegel zusammen und fand, dass hierbei viel weniger, kaum der zehnte Teil Natrium gelöst wird als zu einer Subchloridbildung erforderlich wäre. Unter erhöhtem Druck nimmt Natriumchlorid etwas mehr Natrium auf, als bei Atmosphärendruck, behält es aber beim Abkühlen nicht in Lösung. Die Schmelze enthielt auch hierbei nicht soviel Metall als zur Bildung von Chlorür erforderlich gewesen wäre. Fur die Unwahrscheinlichkeit der Bildung von Subchlorid spricht nach Stockem auch der Umstand, dass die natriumhaltigen Kristalle regulär sind, wie reines Chlornatrium, während Calcium- und Strontiumchlorür (siehe unten) andere Kristallformen aufweisen als die Chloride.

Hiernach scheint also offenbar bei Natrium und Natriumchlorid lediglich **Metallnebelbildung** ohne Chlorürbildung vorzuliegen.

Anders scheinen die Verhältnisse beim Lithium zu liegen. Dieselben sind von Guntz genauer untersucht worden. Guntz beobachtete zuerst („Chem. Centralblatt“ 1903, Bd. 1, S. 138; „Compt. rend.“ Bd. 117, S. 732 [1903]), dass bei der Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumchlorid sich ein Subchlorid bildet. Dasselbe sammelt sich um den negativen Pol, ist ein schlechter Leiter und verringert die Stromintensität. Wenn es in die Schmelze diffundiert, gelangt es an den positiven Pol und vereinigt sich dort, unter Feuererscheinung, mit dem abgeschiedenen Chlorgase, wobei Lithiumchlorid gebildet wird. Unterhalb 500⁰ reagiert Lithiummetall, unter Bildung eines Subchlorids, nicht mehr mit der Schmelze. In einer weiteren Mitteilung („Chem. Centralblatt“ 1896, Bd. 1, S. 236) teilt Guntz mit, dass Lithiumchlorür, unter Bildung von Chlorid und Alkali und unter Wasserstoffentwickelung nach der Gleichung:

$$Li_2Cl + H_2O = LiCl + LiOH + H$$

Wasser zersetzt. Mit Hilfe dieser Reaktion lässt sich diese Verbindung durch titrimetrische Bestimmung des $LiCl$ und $LiOH$ mit Silbernitrat analysieren. Guntz fand, dass Lithiumchlorür stickstoffhaltig ist, indem es ebenso wie das freie metallische Lithium lebhaft Stickstoff absorbiert. Beim längeren Liegen von Lithium an feuchter Luft bildet sich eine rotbraune Stickstoffverbindung Li_3N, welche beim Reiben unter Funkenbildung verbrennt. Ferner teilt Guntz mit („Chem. Centralblatt“ 1898, Bd. 1, S. 600; „Zeitschr. f. angew. Chemie“ 1898, S. 158), dass sich auch in einer Schmelze, welche aus einem Gemisch von $2 \cdot KCl$ mit $1 \cdot LiCl$ besteht, Lithiumchlorür bildet. Aber bei 500⁰ ist diese Bildung nur eine sehr geringe, während sie bei höheren Temperaturen beträchtlicher wird. Eine Beziehung zwischen dem Lithiumchlorür und dem Lithiumkarbid wurde ebenfalls von Guntz („Chem. Centralblatt“ 1898, Bd. 2, S. 328, „Compt. rend.“, Bd. 126, S. 1866 [1898]) aufgefunden. Wird Lithiumkarbid mit geschmolzenem Lithiumchlorid oder mit einem Gemenge von $LiCl + KCl$ erhitzt, so zersetzt es sich unter Bildung von $LiCl$, Li_2Cl und Kohlenstoff. Bei hoher Temperatur wird Li_2Cl unter Bildung von $LiCl$ und Li zersetzt. Lithium greift dann Kohlenstoff unter Bildung von Karbid an, so dass bei hoher Temperatur sich ein Gleichgewicht einstellt. Diese umkehrbare Reaktion erklärt nach Guntz auch, warum bei der Elektrolyse von Lithiumchlorid keine Kohlenkathoden angewendet werden dürfen.

Bei den Erdalkalimetallen scheint die Chlorürbildung zu wohldefinierten Körpern zu führen. Borchers („Zeitschr. f. angew. Chemie“ 1893, S. 486) erwähnte zuerst, dass ein Teil des bei der

Elektrolyse abgeschiedenen Metalles bei höheren Temperaturen nach dem Abtropfen von der Kathode von den Haloidsalzen unter Bildung von Oxydulsalzen gelöst würde. Die Bildung des Calciumchlorürs ist dann weiter in der Arbeit von Borchers und Stockem („Zeitschrift f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 757 [1902]) erwähnt. Bei den Versuchen, das elektrolytisch abgeschiedene Rohcalcium, welches noch, je nach der Pressung, der es in der Schmelze ausgesetzt war, 10 % und mehr Calciumchlorid eingeschlossen enthält, zusammenzuschmelzen, wurde nach dem Erkalten der Schmelze, unter Luftabschluss, eine kristallinische rote Salzschicht gefunden, die sich auf das Calcium gelagert hatte. Die Untersuchung dieser kleinen Kristalle war möglich. Nach Klockmann sind die Kristalle vollkommen durchsichtig mit einer von Pleochroismus herrührenden Färbung von lichtem Rot bis Violettrot. Die Kristallform scheint monoklin oder triklin zu sein. Während der mikroskopischen Untersuchung entwickelten die Kristalle durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit Wasserstoff, wobei sie zu Calciumchlorid und Calciumhydroxyd zerfielen. Analysen reinerer Kristalle ergaben Chlorgehalte, welche auf die Formel $Ca_2\,Cl_2$ schliessen lassen.

Auch das Strontium bildet nach Borchers und Stockem („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd 8, S. 759 [1903]) ein Chlorür.

Auch nach Ruff und Plato („Ber. d. Deutsch. chem. Ges.", Bd. 35, S. 3612 [1902]) soll sich bei der Elektrolyse von Calciumchlorid ein Chlorür bilden. Unterwirft man eine, noch verhältnismässig zähflüssige Masse der Elektrolyse, so findet man nach dem Erkalten der Schmelze und dem Zerschlagen des wiedererstarrten Salzes ein rötliches bis weisses Kristallpulver, das sich von der beigemengten Schmelze kaum trennen liess und, mit Wasser befeuchtet, lebhaft Wasserstoff entwickelte.

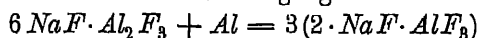
Seine Priorität der Beobachtung der Bildung und Darstellung des Calciumchlorürs wahrt Borchers, Ruff und Plato gegenüber in einer weiteren Notiz („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 8, S. 938 [1902]).

Ferner wurde das Verhalten von Calcium zu geschmolzenem Calciumchlorid von Stockem ausführlicher beschrieben („Zeitschr. f. angew. Chemie", Jahrg. 17, S. 341 [1904]). Calcium löst sich oberhalb seines Schmelzpunktes rasch in geschmolzenem Calciumchlorid, unter Bildung von Chlorür. Die Kristalle des letzteren sind vollkommen homogen durchsichtig und pleochroitisch. Mit Wasser entwickelt das Chlorür Wasserstoff. Die Analysenresultate stimmen mit den für das Chlorür berechneten Zahlen überein.

Auch bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bariumchlorids scheint sich ein Chlorür zu bilden. Guntz („Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 9, S 540 [1903]; „Compt. rend.“, Bd 136, S. 749 [1903]) erhielt durch Erwärmen von Natrium mit Bariumchlorid über 800° eine Reaktion des Natriums mit dem Chlorid unter Bildung eines Salzes von der Zusammensetzung $BaCl \cdot NaCl$. Ebenso erhielt er die Verbindungen: $BaF \cdot NaF$, ferner $BaBr \cdot NaBr$ und $BaJ \cdot NaJ$. Diese Salze geben bei der Behandlung mit Quecksilber Bariumamalgam (siehe auch Guntz, „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 9, S. 684 [1903])

F. Haber und St. Tolloczko („Zeitschr. f. anorgan. Chemie“, Bd. 41, S. 407 [1904]) elektrolysierten reines, vorher geschmolzenes Bariumchlorid bei 550 bis 600° in festem Zustande in einem Nickeltiegel als Anode und mit einer Kathode von Kohle. Hierbei bildeten sich an der Kathode graue, verastelte Massen, welche gegen die Anode zu gewachsen waren; dieselben wurden chemisch nicht weiter untersucht Gleichzeitig massen sie die bei dieser Elektrolyse auftretenden elektromotorischen Gegenkräfte Sie fanden hierbei eine sehr hoch liegende Polarisation, welche sich nicht genau durch die Methode der Polarisationsentladung (siehe Teil III) bestimmen liess, und eine zweite, etwas kleinere elektromotorische Kraft, die bei der Entladung so lange konstant bleibt, dass ein Zweifel an deren Existenz ausgeschlossen ist. Unter der Annahme, dass die Thomsonsche Regel hierfür genügend genau sei, ergibt sich, dass die letztere elektromotorische Kraft von der Anwesenheit von Bariumchlorür herrührt.

In diesem Zusammenhang seien noch Beobachtungen notiert, welche von Hampe und W. Diehl herrühren. In einer Arbeit über „Eine niedrigere Fluorverbindung des Aluminiums“ berichtet Hampe („Chem. Centralbl.“ 1889, Bd. 1, S. 181; „Chem.-Zeitung“, Bd. 13, S. 1 [1889]) über einen Versuch, bei welchem er Kryolith mit Aluminium längere Zeit in einem Tiegel aus Retortenkohle bei Luftabschluss zusammenschmolz. Hierbei entstand seiner Meinung nach eine Fluorverbindung des Aluminiums von geringerem Fluorgehalte als der Formel AlF_3 entspricht. Aus der Gewichtsabnahme, welche das metallische Aluminium dabei erleidet, schloss Hampe auf den bestimmten chemischen Vorgang:

$$6\,NaF \cdot Al_2F_3 + Al = 3(2 \cdot NaF \cdot AlF_3)$$

Das Doppelsalz sollte sich neben unzersetztem Kryolith in der Schmelze finden, allein es gelang Hampe nicht, dasselbe zu isolieren. W. Diehl („Chem. Centralbl.“ 1889, Bd. 1, S. 275; „Chem.-Zeitung“, Bd. 13, S. 162 [1889]) will die von Hampe beobachtete Erscheinung, dass bei Luftabschluss geschmolzener Kryolith Aluminium

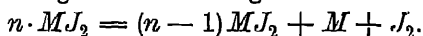
aufnimmt, nicht durch die Bildung einer niederen Aluminiumverbindung erklaren, sondern zieht hierzu die Beobachtung von Beketoff heran, wonach Aluminium das Fluornatrium unter Entwickelung von Natriumdampf und Bildung von Fluoraluminium zersetzt. Erhitzt man Kryolith mit Aluminium vor dem Lotrohr auf Kohle, so reagiert das Metall mit der Schmelze, während Natriumdämpfe durchbrechen und mit gelber Flamme verbrennen W Diehl meint ferner, dass es auch moglich wäre, dass bei hoher Temperatur Sauerstoff durch die Wände des Gefasses gedrungen sei und einen Teil des Aluminiums zu Tonerde oxydiert habe, welche in geschmolzenem Kryolith leicht loslich ist. W. Hampe („Chem. Centralblatt“ 1889, Bd. 1, S 275; „Chem.-Zeitung“, Bd. 13, S. 162 [1889]) weist aber anscheinend mit Recht viele der Einwurfe W. Diehls zurück und rechtfertigt die von ihm gemachten Beobachtungen. Die beim Schmelzen von Kryolith mit Aluminium beobachtete gelbliche Lichtentwickelung rührt nach W. Hampe nicht von frei gemachtem Natrium her, weil sie auch beobachtet wird, wenn Kryolith für sich allein geschmolzen wird, gleichgültig, ob dabei der Tiegel aus Retortenkohle oder aus Eisen besteht Gasblasen steigen beim Erhitzen von Kryolith mit Aluminium nicht auf, wahrend doch eine reichliche Entwickelung von Natriumdampf stattfinden musste, wenn wirklich Natrium durch Aluminium aus Fluornatrium freigemacht würde. Übrigens bemerkt Hampe, dass die von ihm benutzten Temperaturen Kupferschmelzhitze nicht überstiegen und dass ferner Sauerstoff durch die 3 mm dicken Tiegelwandungen nicht gedrungen sein könne, auch hätte die Bildung von Al_2O_3 der Beobachtung nicht entgangen sein können, da die Analysen, die ohne Berücksichtigung von Sauerstoff berechnet wurden, als Summe der Bestandteile 99,76 % ergaben. Bei der Bildung von Al_2O_3 hätte sich in diesem Falle 102,65 % herausstellen mussen

9. Über das latente photographische Bild und über durch Kathodenstrahlen gefärbte Salze.

Die Erscheinung der Metallnebel beim Zusammenbringen von Metallen mit geschmolzenen Salzen (siehe S. 40) könnte unter Umständen bei der Erklärung des latenten photographischen Bildes und der Färbungen, welche manche Salze durch Kathodenstrahlen erleiden, mit herangezogen werden. Um derartige Überlegungen zu erleichtern, sei hier einiges wenige aus der Literatur über diese beiden Gegenstände zusammengestellt, ohne in dem einen oder anderen Sinne irgendwie eine Entscheidung zu treffen.

Latentes photographisches Bild.

Für die Erklärung des latenten photographischen Bildes kämen die Metallnebel in folgender Weise in Betracht (R. Lorenz, „Zeitschrift f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 277 [1900]) Viele Metallhalogenide, besonders Jodide, zersetzen sich unter Lichtwirkung anscheinend nach folgender Gleichung.

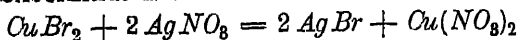
$$n \cdot MJ_2 = (n-1)\underset{\text{Metalllösung}}{MJ_2 + M} + J_2.$$

Also auch ohne Einwirkung des Luftsauerstoffes entweichen Spuren von Halogen. Es entsteht die Frage, in welcher Form das Metall zurückbleibt. Nach den Untersuchungen an Rubingläsern, kolloïdalen Goldlösungen (siehe S. 48) und Metallnebeln können durchsichtige, gefärbte Schmelzen Metalle im regulinischen Zustand enthalten („Metalllösungen“). Man könnte also annehmen, dass nach der Belichtung einer Bromsilberplatte eine feste „Lösung“ von Silber in Bromsilber zurückbleibt, welche die Veranlassung zur Bildung der ersten Silberkeime liefert.

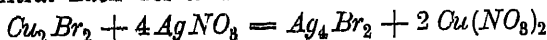
In der Tat verdankt man R. Abegg („Wied. Ann. d. Physik“, Bd. 62, S. 425 [1897], „Archiv f. wissenschaftliche Photographie“, Bd. 1, S. 15) bereits die Anschauung, dass metallisches Silber in den Platten angenommen werden dürfe. In vielen Lehrbüchern der Photographie findet man die Ansicht ausgesprochen, dass das durch das Licht direkt entstehende Reduktionsprodukt des Halogensilbers das Silbersubhaloïd sei, während die Annahme, dass die Substanz des latenten Bildes metallisches Silber sein könne, als ungenügend bezeichnet wird. Abegg zeigte hingegen, dass gerade die letztere Annahme vor der ersteren den Vorzug verdient. Er weist zunächst darauf hin, dass, mit Ausnahme des Subfluorids, die Subhaloide des Silbers Verbindungen sind, deren Existenz nicht genügend nachgewiesen, vielmehr verhalten sie sich derart, dass sie als Gemische von Haloïd und Silbermetall angesehen werden dürfen. Abegg zeigte durch Versuche, dass durch Baden exponierter Platten in verdünnter Salpetersäure der entwickelbare Lichteindruck fast völlig verschwindet und sieht hierin einen Beweis für die „Silberkeimtheorie“. Für diese Theorie lassen sich nach Abegg aus der Literatur eine Reihe anderer Beobachtungen anführen. So beobachtete Eder im Jahre 1880, dass eine unbelichtete Platte im Entwicklerbade sich an denjenigen Stellen entwickelt, wo sie mit reinem Silberdraht in Berührung gebracht wird, ferner geht die Kräftigung des Bildes an denjenigen Stellen vor sich, an welchen sich grössere Mengen von Silberkeimen vorfinden. Nach den Ver-

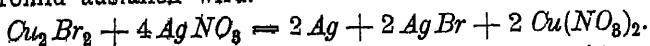
suchen von Abegg wird ein mit unbelichteter Emulsion übergossenes Negativ durch Entwickelung gekräftigt. Nach Guébhardt rührt die Empfindlichkeit von Rapidplatten daher, dass dieselben bereits vor der Belichtung mit einem schwachen Schleier von Silberkeimen überzogen sind. Die Entwickelbarkeit einer direkt nach der Exposition ausfixierten Platte lässt sich ebenfalls ungezwungen auf Grund der Silberkeimtheorie erklären und ferner ist die Entwickelbarkeit des latenten Bildes an das Vorhandensein von Silberkeimen gebunden. Aus allen diesen Tatsachen folgt nach Abegg, dass die Annahme der Bildung eines Silbersubhaloids unwahrscheinlich ist, dagegen durch die Auffassung, dass durch das Licht Silberkeime erzeugt werden, alle Erfahrungen in einfachster Weise erklärt werden können.

Wie man aus dieser Untersuchung von R. Abegg ersieht, steht also der Annahme von metallischem Silber im latenten photographischen Bilde nicht nur nichts im Wege, im Gegenteil, sie wird durch vieles gestützt und wahrscheinlich gemacht. Befremdend blieb also nach Aufstellung dieser Ansicht Abeggs nur stehen, dass man bis dahin sich keine rechte Vorstellung davon bilden konnte, in welchem Zustande das metallische Silber vorhanden wäre. Dieser Zustand ist aber jetzt begreiflich, wenn man an die Bildung der Metallnebel denkt (siehe S. 40) und es ist derselbe, den man bei den Untersuchungen über kolloidale Goldlösungen und Rubingläser mikroskopisch messend verfolgen konnte (siehe S. 47).

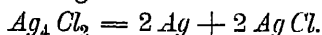
Die Nichtexistenz des Silbersubhaloids ist durch eine Arbeit von K. Emszt („Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 28, S. 346 [1901]) sehr wahrscheinlich gemacht. Vogel („Phot. Mitt.", Bd. 36, S. 344) hatte eine Serie von Versuchen mitgeteilt, vermöge welcher es seiner Ansicht nach gelang, die Frage der Subhaloïde auf sehr einfache Weise zu lösen und sowohl das Silbersubchlorid, als auch -bromid, bezw. -jodid darzustellen. Vogel setzt voraus, dass, wenn Cupribromid mit Silbernitrat nach der Formel:

$$CuBr_2 + 2\,AgNO_3 = 2\,AgBr + Cu(NO_3)_2$$

Bromsilber ergibt, es dann wahrscheinlich sei, dass aus Cuprobromür und Silbernitrat nach der Formel:

$$Cu_2Br_2 + 4\,AgNO_3 = Ag_4Br_2 + 2\,Cu(NO_3)_2$$

Silbersubbromid entstehen, oder aber das Gemenge von Silber und Silberbromid ausfallen wird.

$$Cu_2Br_2 + 4\,AgNO_3 = 2\,Ag + 2\,AgBr + 2\,Cu(NO_3)_2.$$

Den entstandenen grauen Niederschlag untersuchte er nach dem Auswaschen und Trocknen und fand dessen Zusammensetzung

mit jener des Silbersubbromids identisch. Auf ähnliche Art stellte er auch das Silbersubchlorid und Silbersubjodid dar, deren prozentuelle Zusammensetzung er mit der Zusammensetzung von $Ag_4 Cl_2$ und $Ag_4 J_2$ übereinstimmend fand. Dass der so dargestellte Körper eine chemische Verbindung ist, beweist er, indem er denselben längere Zeit der Wirkung von Quecksilber aussetzt, welches aus ihm kein Silber auszog. Unter dem Mikroskop erscheint das Pulver vollkommen homogen, Salpetersäure löst Silber heraus und Chlor-, Brom-, bezw. Jodsilber bleibt zurück. Mit Natriumthiosulfat erhält man Silber als Rückstand, und Chlor-, Brom- und Jodsilber geht in Lösung. An der Luft ist es beständig, unter der Einwirkung des Lichtes erleidet seine Farbe nur eine geringfügige Veränderung. Auf Grund dieser Eigenschaften hält Vogel die dargestellte Substanz für das Subhaloid des Silbers und nicht für ein Gemenge von feinzerteiltem Silber und Silberhaloid. Emszt wiederholte diese Versuche und untersuchte die erhaltenen Substanzen analytisch. Die Resultate der Analyse stimmten völlig mit der Konstitution des Silbersubchlorids, Subbromids und Subjodids überein. Dies kann jedoch daher rühren, dass das Gemenge von feinverteiltem Silber und Silberchlorid, entsprechend seiner Bildungsgleichung analog mit der Verbindung zusammengesetzt ist.

$$Ag_4 Cl_2 = 2 Ag + 2 Ag Cl.$$

Zur Klärung dieser Frage wurden Extraktionsversuche mit Salpetersäure gemacht. Es zeigte sich, dass die Salpetersäure aus 1 Mol der Verbindung 2 Atome Silber herauslöste und 2 Mol. Silberchlorid zurückläßt. Guntz („Compt. rend.", Bd. 112, S. 1212), der das Silbersubchlorid und Subjodid aus dem Silbersubfluorid darstellte, erwähnt nämlich, dass diese Verbindungen von Salpetersäure nicht zersetzt werden, dieselbe daraus kein Silber löst. Eder („Jahrbuch für Photographie" 1900, S. 81) bewies durch Experimente, dass auf einer exponierten Platte, welche in Salpetersäure liegen gelassen, sodann in den Entwickler gebracht wird, das Bild hervortritt. Diese Resultate beweisen, dass das von Vogel dargestellte Produkt weder mit dem unter Einwirkung des Lichtes entstandenen Subchlorid noch mit dem Guntzschen Subchlorid identisch ist. Emszt stellte ferner fest, dass mit Ammoniak und mit Natriumthiosulfat die gleichen Resultate bei der Extraktion erhalten werden. Behufs Feststellung der Natur der Substanz als Gemenge versuchte Emszt einen Schlammprozess anzuwenden. Hierdurch konnte die Zusammensetzung des Körpers geändert werden.

Waterhouse („Phot. Journ", Bd. 24, S. 156 [1900]) untersuchte das Leitvermögen der „Silbersubhaloïde" und gelangte zu dem Ergebnis, dass dieselben Gemenge seien.

Einen ganz besonderen Standpunkt in der Frage des latenten photographischen Bildes nimmt Lüppo-Cramer („Phot. Corresp." 1901, S. 1 u. 21) ein, der allerdings die Heranziehung der Metallnebelphänomene zur Erklärung des latenten Bildes verschieben würde. Luppo-Cramer bespricht zunächst die Silberkeimtheorie. Er stellt sich Lippmannsche Bromsilberemulsionen dar und erhält durch Reduktion ein Silber, das nach Lippmann die Korngrösse der Wellenlänge des Lichtes besitzt und das er als „kornloses" Silber bezeichnet Die Emulsion, welche er erhalt, ist dunkelbraun und in dunnen Schichten klar durchsichtig, sie würde also in der Tat den Metalllösungen (siehe „Kolloidale Goldlösungen und Rubingläser") entsprechen. Diese Emulsion setzt er nun zu hochempfindlicher Bromsilbergelatine-Emulsion hinzu und unterwirft die mit diesem Gemenge begossenen Platten, sowohl im trockenen, als im feuchten Zustande, der Untersuchung. Es wurde jedesmal die Bromsilberemulsion ohne Zusatz und mit Silberemulsionszusatz vergleichsweise exponiert. Die eine der Platten mit dem Silberzusatz wurde dann nur fixiert, während die andere neben der Mutteremulsion entwickelt wurde. Er versuchte hierauf die Silberemulsion nach den dafur angegebenen Methoden (Zuführung von Brom) in Silbersubbromid überzufuhren, um solcherart ähnliche Versuche über die Wirkung des Subbromids anstellen zu konnen Alle diese Untersuchungen ergaben ihm nun folgendes Resultat:

1. Die Zuführung von Brom ist für die Entscheidung zwischen den beiden Theorieen bedeutungslos, da sowohl metallisches Silber, als Subbromid sich in normales Bromsilber überführen lassen.

2. Versuche mit Salpetersäure entscheiden ebenfalls nichts, da sowohl Metall, als Subbromid nach den bisherigen Anschauungen durch die Salpetersäure verändert werden Im ubrigen wird das latente Lichtbild durch Salpetersäure bei Kollodiumemulsionen zerstört, während es bei Kollodiumbadeplatten nicht zerstört wird. Das latente Bild scheint hiernach nicht überall als die gleiche Erscheinung betrachtet werden zu dürfen.

3. Die synthetischen Versuche (Zumischungen von Metallemulsionen und „Subbromid"-Emulsionen zu den Bromsilberemulsionen) ergeben wesentliche Unterschiede zwischen Gelatine- und Kollodiumplatten, indem sowohl Metall, wie „Subbromid" bei der Kollodiumemulsion Reduktion einleiten, bei der Gelatine-Emulsion dagegen nicht.

In einem weiteren Resumé kommt Luppo-Cramer dann zu dem Schlusse, dass weder die Silberkeimtheorie, noch die Subhaloidtheorie ausreichend seien, die Erscheinungen des latenten Bildes zu erklären. Es führen ihn dann seine weiteren Untersuchungen zu der Ansicht, dass bromabsorbierende Körper das Bromsilber selbst so verändern können, dass die Lichtempfindlichkeit desselben steigt, während halogen- oder sauerstoffzuführende Körper dessen Empfindlichkeit verringern. Die bisher bei der Theorie des latenten Bildes ganz unbeachtet gebliebene Tatsache, dass das ausgefällte Bromsilber auch im Dunkeln durch Entwickler mit Leichtigkeit reduziert wird, beweist, dass die Annahme jedes Reduktionsvorganges beim Belichtungsprozess unnötig sei. Es liegt im latenten Bild nichts anderes als Bromsilber vor. Nach Luppo-Cramer fehlt für eine chemische Veränderung des Bromsilbers bei der photographischen Belichtung jeder Beweis. Vielmehr scheint das emulsionierte Bromsilber selbst sich in einer labilen Form zu befinden, in der es auf mannigfache chemische Substanzen so reagiert, dass der Wirkung des Lichtes vor- oder entgegengearbeitet wird. Die wirkliche Reduktion tritt erst bei der Entwickelung ein. Er vergleicht diese Erscheinungen mit den molekularen Änderungen, welche Schwefel und Selen bei der Belichtung erleiden, und mit der Beobachtung von Arrhenius, dass die Silberhalogenide im Lichte elektrisch leitend werden.

In der vorstehend, kurz wiedergegebenen Untersuchung von Luppo-Cramer sind ohne Zweifel sehr wichtige Aufschlüsse über den Belichtungsvorgang und somit auch über die Natur des latenten Lichtbildes enthalten, auch muss betont werden, dass die Veränderung einer Bromsilberemulsion in dem hier angegebenen Sinne, vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus, nicht nur im Bereich der Möglichkeit liegt, sondern sich als etwas durchaus Wahrscheinliches ergibt, für das viele Analogieen vorhanden sind. Allein die Natur des eigentlichen Reduktionsvorganges (wenn auch vielleicht weniger im Sinne des latenten Bildes) ist hierdurch noch nicht geklärt. Nach den Untersuchungen von Luggin („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 23, S. 577) und von Luther (ebenda Bd. 30, S. 628) ergibt sich, dass unter der Einwirkung des Lichtes sich auf der Platte ein Gleichgewichtszustand herstellt, indem so lange Halogen abgespalten wird, bis es einen bestimmten Druck ausübt. R. Abegg und Cl. Immerwahr („Monatshefte f. Chemie", Bd. 22, S. 88) machen darauf aufmerksam, dass das Bindemittel dieses Gleichgewicht verschiebt, dadurch, dass es Halogen absorbiert, und hierdurch wird

eine stärkere Lichtwirkung ermöglicht. Anderseits erschwert es die Diffusion des abgespaltenen Halogens und bewirkt, dass die Lichtwirkung durch den lokal schnell anwachsenden Gegendruck gehemmt wird.

Hiernach bleibt also die Frage offen, was mit dem Bromsilber geschieht, wenn sich eine Abspaltung des Halogens vollzogen hat, und es wäre also doch zu überlegen, ob hierzu nicht die eingangs dieses Abschnittes erwähnte Gleichung unter Berücksichtigung der „festen Lösung" von Metall in der Masse herangezogen werden könnte?

Zu berücksichtigen in diesem Zusammenhange bleibt noch die ausgezeichnete neuere Arbeit von E. Baur. „Über das farbenempfindliche Chlorsilber" („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 45, S. 613 [1903]). Baur geht hier von der Ansicht aus, dass, wenn man eine kolloidale Silberlösung mit einer zur gänzlichen Überführung in Chlorsilber unzureichenden Menge Chlorwasser versetzt, man so eine kolloïdale Lösung eines Gemisches von Chlorsilber und Halbchlorsilber ($Ag_2 Cl$) erhalten könne. Diese Mischungen sind farbenempfindlich und wurden von Carey Lea „Photochloride" genannt. Carey Lea („Journ. of the American chem Soc. [3], Bd. 33, S. 349) hatte gezeigt, dass man durch Reduktionsmittel aus Chlorsilber derartige Gemische erhalten kann. E. Baur versuchte auch die Frage zu entscheiden, ob die Photochloride homogene Mischungen von Chlorsilber und Silberchlorür sind, konnte aber durch Studium von Potentialen und Schmelzpunkten nur unsichere Resultate in dieser Hinsicht erhalten, die jedoch, seiner Meinung nach, dafür sprechen, dass eine homogene Mischungsreihe fester Lösungen vorliegt. Die übrigen Teile dieser Arbeit, welche der Theorie der Solarisation gewidmet sind, kommen hier weniger in Betracht.

Wenn man bedenkt, dass Kolloïde in so hohem Masse befähigt sind, andere Substanzen auf ihrer Oberfläche zu kondensieren, so kann man zweifelhaft werden, ob es wirklich nötig ist, in den Photochloriden Silberchlorür anzunehmen. Denkt man sich in einer kolloïdalen Silberlösung teilweise kolloïdales Chlorsilber gebildet, so wird dieses sofort die kolloïdalen Silberteilchen auf seiner Oberfläche kondensieren. Van Bemmelen hat an anderen kolloïdalen Systemen bekanntlich den fundamental wichtigen Satz gezeigt: dass es Verbindungen gibt, die nicht nach dem Äquivalentgesetz zusammengesetzt sind, hingegen auf Absorption oder Agglutination in unbestimmten Verhältnissen beruhen. Derartige Verbindungen zwischen kolloïdalem Silber und Chlorsilber könnten die Photochloride sein. Sie würden sich auf diese Weise

sowohl in wässeriger Lösung, wie im Schmelzflusse bilden können. Letzteres wäre analog mit dem auf pyrochemischem Wege im Schmelzflusse gebildeten Zinkstaub von R. Lorenz und H S Schultze (siehe Teil I, Bildung von Zinkstaub im Schmelzflusse), welcher dadurch entsteht, dass sich die Zinknebel auf dem in der Schmelze vorhandenen kolloidalen Zinkhydroxyd kondensieren

Durch Kathodenstrahlen gefärbte Salze.

In ganz ähnlicher Weise, wie für das latente photographische Bild, konnte die Erscheinung der Metallnebel bei der Erklärung der Färbungen herangezogen werden, welche durch Kathodenstrahlen in vielen Salzen hervorgerufen werden. Über die Natur der Veränderungen, die nach der Entdeckung von Goldstein („Wied Ann. d. Physik", Bd. 54, S. 371 [1895]) Alkalihaloide durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen erleiden, stehen sich die Ansichten des Entdeckers und die von E Wiedemann und Schmidt („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 54, S. 618 [1895]) gegenüber. Der erstere erklärt die durch die Färbungen gekennzeichneten Änderungen der Salze als rein physikalischer Natur, während nach den Versuchen von Wiedemann und Schmidt eine chemische Zersetzung unter Bildung von Subhaloiden erfolgen soll. Diese Frage ist ferner in einer Untersuchung von R. Abegg („Wied. Ann. d. Phys", Bd. 62, S. 425 [1897]) behandelt worden. Die Röhre, in welchen Abegg die Bestrahlung der Salze vornahm, unterscheiden sich nicht wesentlich von den zuletzt von Goldstein angewandten. Eine Überschlagsrechnung ergibt nach Abegg, dass die aus nur 1 mg *KCl* (etwa 0,01 $^0/_0$ der bestrahlten Salzmenge) bei einer Bildung von Subchlorid frei werdende Menge Chlor in dem Raum von Rohr und Pumpenkugel (zu 1 Liter) gerechnet, einen Druck von nahezu 1 mm Quecksilber erzeugt, der bereits merkliche Änderungen in den Entladungserscheinungen hervorbringen würde Die einer so geringen Menge veränderten Salzes entsprechende chemische Masse würde aber, in Wasser gelöst, bereits an der Grenze der Erkennbarkeit liegen. Nach Abegg sind jedoch die Erscheinungen, welche eintreten würden, wenn man annehmen würde, dass die in Freiheit gesetzte Menge Chlor von dem Quecksilber der Pumpe chemisch gebunden würde, so auffällige, dass ihr Ausbleiben eine Chlorentwickelung bei der Bestrahlung von *KCl* und *NaCl* unwahrscheinlich macht. Grössere Mengen des maximal gefärbten Salzes (10 g) erzeugen in einer Lösung einer gerade genügenden Menge Wassers keine nachweisbaren Spuren von Alkalität, auch wirkt das veränderte Salz

nicht auf Permanganat ein, ferner ist die Färbung des Salzes in Wasser, soweit nicht Lösung erfolgt ist, also einer gesättigten Lösung gegenüber völlig haltbar. Eine grössere Menge violetten Kaliumchlorids zeigte in gesättigter KCl-Lösung noch nach einer Woche deutliche Färbung bei Aufbewahrung in mässiger Dunkelheit. Ferner wurde durch einen dünnen Brei von, in gesättigter $NaCl$-Lösung befindlichem, braungefärbtem Natriumchlorid ein Strom von Chlorgas hindurch geleitet, ohne dass eine Entfärbung des Salzes eingetreten wäre. Auch bei mehrwöchentlichem Stehen der mit Chlor gesättigten Lösung trat keine Entfärbung ein. Nach diesen Erfahrungen ist nach Abegg die Bildung eines Subchlorids ausgeschlossen. Das Subchlorid bildet sich auch nicht bei Bestrahlung solcher Substanzen, deren Subchloride auf chemischem Wege unzweifelhaft feststehen und sicher existenzfähig sind (Kupferchlorid). Chlorsilber wird verändert. Die grünliche Fluoreszenz verschwindet mit der eintretenden tief blauschwarzen Färbung. Eine Rückkehr durch die Hitzewirkung bei intensiverer Bestrahlung tritt nicht ein. Die Färbung der Silberhaloide erfolgt unter gleichzeitiger merklicher Verschlechterung des Vakuums, doch nicht so, dass eine messbare Entbindung von Halogen dabei stattfindet. Nach Abegg scheint hiernach eine chemische Veränderung nicht wohl vorzuliegen.

Die Anschauung, dass es sich bei den durch Kathodenstrahlen gefärbten Salzen um eine feste Lösung von freiem Metall in dem Salze handelt, also genau diejenige Anschauung, welche durch die Erscheinung der Metallnebel bei geschmolzenen Salzen und durch die Untersuchung der kolloidalen Goldlösungen und der Rubingläser gestützt werden würde, ist von F. Giesel („Ber. d. Deutsch. chem. Ges.", Bd. 30, S. 156 [1897]) vertreten worden, indem sich dieser hierbei geradezu auf die gleichen Färbungen stützt, die man beim Zusammenschmelzen von Alkalisalzen mit Alkalimetallen erhält.

Allein durch eine neuere Untersuchung von E. Goldstein („Ber. d. Deutsch. chem. Ges.", Bd. 36, S. 1976 [1903]) ist dies wiederum in Frage gestellt, indem auch eine Reihe von organischen Substanzen solche Färbungen annehmen, die gar kein Metall enthalten. Doch enthalten diese Substanzen alle Halogen. Goldstein kommt daher zu dem Schlusse, dass sowohl das Metall, als auch das Halogen als färbendes Prinzip auftreten könne und denkt sich die gefärbten Moleküle als allotropische Modifikationen in der nicht gefärbten Masse enthalten.

Eine Entscheidung ohne weitere Versuche dürfte wohl schwierig sein. Ein Subchlorid, das durch Chlor nicht rückverwandelt wird, ist wohl nicht annehmbar. Man müsste höchstens annehmen, dass

die Farbung sehr tief nach innen geht, wahrend das Cl_2 nur auf der Oberflache ruckbildend wirkt. Die Losung des Metalldampfes scheint aber nach Giesel und G C. Schmidt („Physik. Zeitschr.“, Bd. 3 [1902]) sehr schnell in dicke Salzschichten einzudringen, die daher ja auch ganz durchsichtig bleiben.

Nach einer Privatmitteilung von R. Abegg stellen vielleicht die Salze Phasen dar, in denen Metall relativ sehr loslich, Gase aber sehr unloslich sind.

10. Die „Diffusion“ der Metallnebel und die „Löslichkeit“ der Metalle in den Schmelzflüssen.

Wie bereits dargelegt, bilden sich beim Zusammenbringen sehr vieler geschmolzener Metalle mit vielen Salzschmelzen die sogen. Metallnebel. Bei höheren Temperaturen „losen“ sich diese Metallnebel in den Schmelzen auf, d. h. die Schmelzen nehmen dann dunkle, aber mit freiem Auge durchsichtige Färbungen an. Beim Abkühlen kondensiert sich der Metallnebel aus diesen Färbungen wiederum zuruck. Inwiefern es sich bei dieser Erscheinung um eine wirkliche Loslichkeit der Metalle in den Schmelzen, um eine kolloidale Loslichkeit, oder endlich um feine Suspensionen handelt, ist bei der Besprechung der durch Metalle gefärbten Gläser und der kolloïdalen Goldlösungen dargelegt worden (siehe dortselbst). Der Metallnebel, der sich bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle aus den geschmolzenen Salzen in gleicher Weise bildet, wie beim Zusammenbringen der geschmolzenen Metalle mit Schmelzflüssen, unterliegt, wie ebenfalls schon hervorgehoben (siehe S. 40) einem Vorgange, der einem regelrechten Diffusionsvorgange äusserst ähnlich sieht. Dass hierbei die thermischen Wirbelbewegungen, welche in den Salzschmelzen stattfinden, eine rein mechanische Beforderung desselben hervorrufen, wurde ebenfalls bereits erwähnt (siehe S. 33). Aus diesen Grunden lässt sich bislang nicht entscheiden, ob hier ein wirklicher Diffusionsvorgang, ein rein mechanischer Vorgang oder beides zugleich stattfindet. Für den Mechanismus der Stromverluste, welcher von dieser Erscheinung abhängt, ist dies jedoch zunächst völlig gleichgultig. Im Hinblick auf letzteren war es wünschenswert, den Verlauf dieses im folgenden der Kürze halber als „Diffusion“ bezeichneten Fortschreitens der Metallnebel in den Schmelzflüssen, sowie die Quantitäten der Metalle kennen zu lernen, welche durch die bezeichnete „Löslichkeit“ der Nebel in den Schmelzen der Beobachtung bei Stromausbeute-

bestimmungen verloren gehen. Selbstverständlich hatten diese Versuche nur dann eine praktische Bedeutung für die Erkennung des Mechanismus der Stromverluste, wenn sie unter ganz gleichen Bedingungen in Rücksicht auf Dimensionierung der Apparate, Temperatur u. s. w. durchgeführt wurden, wie solche bei den Parallelversuchen der Bestimmung der Stromausbeute bei der Elektrolyse zur Anwendung kamen. Diese Versuche wurden von R. Lorenz und A. Helfenstein (l. c.) durchgeführt. Es sollte hierbei auch darauf geachtet werden, die „Diffusion“ von der „Löslichkeit“ möglichst auseinanderzuhalten, um die Einflüsse nach Möglichkeit getrennt zu erkennen.

Die „Löslichkeits“-Bestimmung ist nur durchführbar, wenn man bei gegebener Temperatur Regulus und Schmelze voneinander trennt. Wenn sich nun diese Operation auch sehr wohl ausführen lässt, so steht der Genauigkeit der so erhaltenen Resultate die Tatsache hinderlich im Wege, dass während des Erhitzens von geschmolzenen Metallen in den Salzschmelzen Metalldämpfe durch die Schmelzen hindurch treten, sich an den kälteren Teilen der Röhren und Gefässe kondensieren, wobei sie auch von etwa vorhandener Luft teilweise oxydiert werden können.

Infolgedessen tritt beim Erhitzen von Metallen in ihren Schmelzen kein Gleichgewichtszustand ein, vielmehr nimmt das Gewicht des Regulus mit der Zeit fortwährend ab, da durch den Austritt der Metalle aus der Schmelze heraus fortwährend neue Anteile des Regulus aufgelöst werden. Es ist daher bisher nicht gelungen, Löslichkeitsverlust und Diffusionsverlust an einem Regulus vollständig gesondert zu bestimmen.

Bleichlorid. Die Untersuchungen wurden auf folgende Weise ausgeführt: In einem schwer schmelzbaren Reagenzglas wurde Chlorblei geschmolzen und auf bestimmte Temperatur gebracht. Hierauf führte man einen gewogenen Bleiregulus in das Bad ein und hielt die Temperatur während einer gewissen Zeit konstant. Dann liess man abkühlen und bestimmte den Gewichtsverlust des Bleiregulus. Der so gemessene Verlust setzt sich zusammen aus dem Anteil Metall, der nach der Abkühlung in der erstarrten Schmelze verbleibt, und dem Anteil Metall, der durch die Schmelze hindurch „diffundiert“ ist.

Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Temperatur.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
580	40	0,0052 0,0064
700	40	0,0478 0,0492
956 (Siedep. des $PbCl_2$)	14	0,3212

Aus dieser Zusammenstellung ist leicht ersichtlich, dass der Bleiverlust mit zunehmender Temperatur steigt. Bei Siedetemperatur des Chlorbleies ist er ganz erheblich, da hier eine lebhaftere Bewegung des Bades hinzutritt und dadurch eine raschere Fortbewegung des Bleies in der Schmelze bewirkt wird

Es war nun wesentlich, nachzuweisen, dass nicht nur eine „Losung“ des Bleies im Elektrolyten erfolgt, sondern auch Bleidampf aus diesem wegdiffundiert. Schon die grosse Steigerung des Bleiverlustes mit zunehmender Temperatur legte diese Ansicht nahe. Das Chlorblei zeigte sich an der Grenzschicht zwischen Bad und Luft viel schwarzer, auch waren hier regelmassig schwarze und rote Ringe nachzuweisen. Eine Untersuchung der schwarzen Chlorbleimassen ergab, dass sie Bleioxyd und Blei enthielten. Die roten Ringe sind ebenfalls als oxydisches Blei anzusehen Hatte man es im allgemeinen stets nur mit einer „Auflosung“ von Blei in der Schmelze zu tun, so müsste bei gleicher angewendeter Stoffmenge und gleicher Temperatur der Bleiverlust unabhängig von der Zeit sein, sofern nur der Versuch mindestens so lange dauert, dass die ganze Schmelze mit Blei „gesattigt“ ist. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr sind die Verluste von der Zeit abhangig, wie folgende Tabelle zeigt.

Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Zeit.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Bleiverlust in Gramm
700	40	0,0485
700	180	0,1034

Einen weiteren Beweis, dass ein Verlust durch den Elektrolyten hindurch stattfindet, liefert das Verhalten des Bleiverlustes je nach der Höhe der Chlorbleischicht über dem Bleiregulus. Je niederer diese Schicht, um so grösser der Bleiverlust. Im Falle einer blossen „Auflosung“ des Bleies bis zur „Sättigung“ der Schmelze musste umgekehrt der Verlust bei niederer Schicht kleiner als bei höherer Schicht sein

Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Höhe der Chlorbleischicht über dem Regulus

Höhe in Millimeter	Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Verlust in Gramm
30	40	650	0,0225
10	40	650	0,0523

Ferner zeigte sich, dass auch die Weite der Röhren, also die Grosse der Oberflache gegen die Luft, von Bedeutung ist, und zwar nimmt der Verlust mit grösserer Oberflache zu.

Nachdem in den vorstehenden Versuchen der Einfluss gezeigt worden ist, den die „Diffusion“ des Bleies in die Schmelze und durch die Schmelze hindurch ausübt — wäre es von Wichtigkeit, die „Löslichkeit“ des Bleies in der Schmelze wirklich zu bestimmen und nachzuweisen, ob dieselbe mit steigender Temperatur zunimmt. Eine Bestimmung der Sättigung ist jedoch, wie erwähnt, unmöglich. Ist aber Zeit und Menge der Schmelze so gewählt, dass eine „Diffusion“ nach aussen möglichst vermieden wird, so würden die so gewonnenen Resultate einigermassen Auskunft über die Änderung der „Löslichkeit“ des Bleies in der Schmelze geben. Aber bei diesen Bestimmungen ist noch auf den Umstand Rücksicht zu nehmen, dass sich beim Abkühlen der Metall-„Lösung“ grosse Massen von Metallnebeln wieder abscheiden, die sich vielfach ziemlich rasch bei weiterer Abkühlung auf den Metallregulus herabsenken, und von dem Regulus gleichsam wieder aufgenommen werden. Trennt man also Regulus und Schmelze nach dem Erstarren, so stellt das System einen anderen Zustand dar, als während der Schmelzung. Regulus und Schmelze müssen also bei der Versuchstemperatur getrennt werden. Um dies auszuführen, wurde ein schwer schmelzbares Reagenzglas am unteren Ende hakenartig umgebogen, wie die Fig. 16a zeigt. Es wurden damit zwei Versuche ausgeführt: 1. Das Reagenzglas wurde mit 40 g Chlorblei gefüllt, auf 750 ⁰ erhitzt, ein gewogener Bleiregulus hineingeworfen und während 15 Minuten die Temperatur konstant gehalten. Hierauf liess man langsam abkühlen, klopfte das Chlorblei heraus und wog den Regulus zurück. 2. Das gleiche Reagenzglas wieder mit 40 g Chlorblei gefüllt, in gleicher Weise wie vorhin verfahren, aber nun, statt abkühlen zu lassen, bei 750 ⁰ das Reagenzglas in der Richtung des Pfeiles gedreht (Stellung Fig. 16 b), die Schmelze ausfliessen gelassen, so dass nur der Regulus mit einer kleinen Chlorbleischicht in dem Zipfel des Reagenzglases zurückblieb. Hierauf wurde auch dieser Regulus zurückgewogen. Folgendes sind die Resultate dieser Versuche:

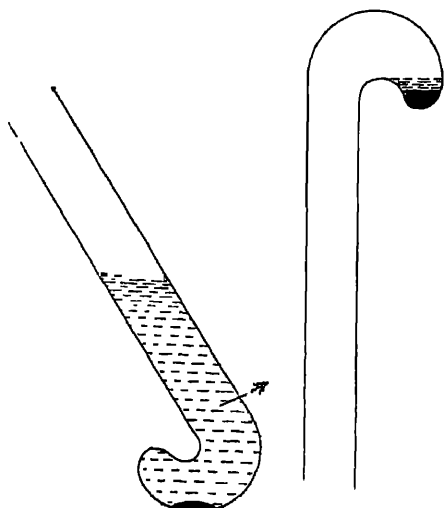



Fig. 16a. Fig 16b

	Temperatur	Zeit		Verlust
40 g Chlorblei	750°	15 Minuten ohne Ausgiessen		0,0232 g
40 „ „	750°	15 „ mit „	0,0609	0,0621 „
40 „ „	750°	15 „ „ „	0,0632	

Differenz 0,0389 g Blei.

Wenn man annehmen konnte, dass in beiden Fallen der Bleiverlust durch „Diffusion aus der Schmelze heraus“ der gleiche war, so wurde diese Zahl ungefähr der Löslichkeit von Blei in 40 g Bleichlorid entsprechen, vorausgesetzt, dass die angewandte Substanz nicht schon vorher mit Blei beladen war. Dieselbe war aber bei 509° uber metallischem Blei umgeschmolzen worden, die erhaltene Zahl stellt daher die Differenz der Loslichkeiten bei den beiden Temperaturgraden dar, sie zeigt, dass die Loslichkeit des Metalles in der Schmelze mit steigender Temperatur zunimmt.

Bleibromid. Die Schmelze ist über einem Regulus von Blei zwischen 500 bis 600° dunkel schwarzbraun mit einem Stich ins Rötliche; bei 700° wird sie jedoch rot durchscheinend. Es ist dies auf den „Lösungs“-Vorgang des Bleies zurückzufuhren. An den obersten Schichten der Schmelze sammelt sich, ähnlich wie beim Bleichlorid, fein verteiltes Blei mit Bleioxyd an, auch die rotlichen Ringe kommen hier vor.

Die „Diffusionsversuche“ wurden in gleicher Weise durchgeführt wie beim Chlorblei.

1. Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Temperatur.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
500	30	0,0054
700	30	0,1052
921 (Siedepunkt)	30	0,8442

Der Bleiverlust nimmt hier ziemlich rasch zu mit der Temperatur.

2. Abhängigkeit des Bleiverlustes von der Zeit.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
921	30	0,8442
921	60	1,4700

Auch hier ergibt sich eine der Zeit entsprechende Zunahme des Bleiverlustes.

3. Löslichkeit des Bleies in Bleibromid.

Stoffmenge	Temperatur	Zeit	Verlust
55 g $PbBr_2$	700	30 Minuten mit Ausgiessen	0,1652 g
55 „ $PbBr_2$	700	30 „ ohne „	0,0605 „

55 g $PbBr_2$ losen bei 700° . . . . . . 0,1047 g Blei mehr als bei 480°.

Zinkchlorid. Die Versuche wurden in ganz gleicher Weise wie bei Chlor- und Bromblei angestellt. Das Chlorzink wurde dabei immer zunächst durch Elektrolyse entsalzsäuert (siehe Teil I, $ZnCl_2$).

1. Abhängigkeit des Zinkverlustes von der Temperatur.

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
500	40	0,0233
600	40	0,0689
700	40	0,2185
732 (Siedepunkt)	12	0,2827

2. Abhängigkeit des Zinkverlustes von der Zeit.

Zeit in Minuten	Temperatur in Grad	Verlust in Gramm
40	700	0,2185
80	700	0,3794

3 Löslichkeit des Zinks in Chlorzink

	Zeit	Temperatur		Verlust
30 g $ZnCl_2$	30 Minuten	700°	ohne Ausgiessen	0,1982 g
30 „ $ZnCl_2$	30 „	700°	mit „	0,2388 „

30 g $ZnCl_2$ losen bei 700° . . . . . . 0,0406 g Zink mehr als bei 290°.

Zu bemerken ist, dass diese Zahlen nur fur wasser- und salzsäurefreies Chlorzink (siehe Teil I, $ZnCl_2$) gelten. Bei HCl-Gehalt ist der Zinkverlust infolge der Bildung von $ZnCl_2$ grösser.

Zinnchlorür. Die Versuche wurden in derselben Weise wie die bisher besprochenen durchgeführt.

1. Abhängigkeit des Zinnverlustes von der Temperatur

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
400	30	0,0027
600	30	0,0110
629 (Siedepunkt)	30	0,0219

2. Abhängigkeit des Zinnverlustes von der Zeit

Temperatur in Grad	Zeit in Minuten	Verlust in Gramm
600	30	0,0110
600	60	0,0203

3. Löslichkeit

	Temperatur	Zeit		Verlust
30 g $SnCl_2$	629°	30 Minuten	mit Ausgiessen	0,0610 g
30 „ $SnCl_2$	629°	30 „	ohne „	0,0219 „

30 g $SnCl_2$ lösen bei 629° . . . . 0,0391 g Zinn mehr als bei 400°.

Die „Diffusion“ des Zinnes verhält sich analog wie die des Bleies und Zinkes, nur ist sie in Übereinstimmung mit dem hohen Siedepunkt des Zinnes bedeutend geringer.

Kadmiumchlorid. Das Kadmiumchlorid bildet den extremsten Fall der bisher untersuchten Salze. Die Menge der vorhandenen Kadmiumnebel wird hier ungemein gross

In einem Reagenzrohr aus schwer schmelzbarem Glas wurden 32 g $CdCl_2$ geschmolzen und auf 650° erhitzt, hierauf ein Kadmiumregulus von 4 g eingegeben. Der Kadmiumverlust nach einer Erwärmungsdauer von 30 Minuten betrug 2,197 g. Ein solcher „Diffusionsverlust“ erklärt vollkommen, warum bei der Elektrolyse kein Regulus erhalten wird; denn zu diesem einfachen Verlust kommt bei der Elektrolyse noch derjenige hinzu, der durch die Wirkung des Chlors bedingt wird. Bei diesem Versuch konnte sehr gut die „Diffusion“ der Kadmiumdämpfe aus dem Elektrolyten heraus nachgewiesen werden. An der Glaswandung über der Schmelze sammelten sich vollständige Kadmiumtröpfchen an, die mit blossem Auge wahrgenommen werden konnten.

11. Einfluss der Dampfspannung der Metalle auf die Metallnebel-Bildung und die Stromverluste.

Die Metallnebel-Bildung scheint in engstem Zusammenhang mit der Dampfspannung der Metalle zu stehen (R. Lorenz. „Zeitschrift f. anorg. Chemie“, Bd. 22, S. 241 [1899]; Bd. 23, S. 97 [1900]). Je grösser die Dampfspannung der Metalle bei den Temperaturen der Nebelbildung ist, um so stärker tritt die Erscheinung der Nebelbildung zu Tage. Ausser der Dampfspannung kann aber auch noch der elektrolytische Lösungsdruck von Einfluss sein. Man könnte sich denken, dass die Metallteilchen durch die elektrostatischen Ladungen, die sie durch das Eintauchen in die Schmelzen erhalten, auseinandergetrieben werden. Hiermit im Zusammenhang kann stehen, dass auch die Weichheit einen Einfluss auf die Metallnebelbildung zu haben scheint, indem die starken Metallnebel vielfach bei den weicheren Metallen auftreten. Hingegen muss ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Erscheinung nichts mit einer der verschiedenen, bei Elektrolysen mit mehr oder minder hohen Stromdichten beobachteten „Zerstäubungserscheinungen“ zu tun hat, und man daher auch nicht wohl von einem „Verblasen“ sprechen kann, wie dies nach Bekanntwerden der Untersuchungen von R. Lorenz zuweilen geschehen ist, denn die Metallnebel bilden sich ja auch ohne Anwendung der Elektrolyse.

Am auffallendsten ist bis jetzt der Zusammenhang mit der Dampfspannung. Allerdings ist man über die Dampfspannung der Metalle, ausgenommen über diejenige des Quecksilbers, nur sehr unvollkommen unterrichtet, allein die vorhandenen Kenntnisse reichen aus, um den Zusammenhang erkennen zu lassen. Zunachst ist hervorzuheben, dass die Dampfspannungskurven aller Korper qualitativ immer einen ahnlichen Verlauf zeigen. Uber ein langeres Temperaturintervall ist die Dampfspannung ausserordentlich klein, fast gleich Null, um dann in der Nahe des Siedepunktes ganz rapid aus dem unendlich kleinen zu endlichen Beträgen anzuwachsen. Die Dampfspannungs-

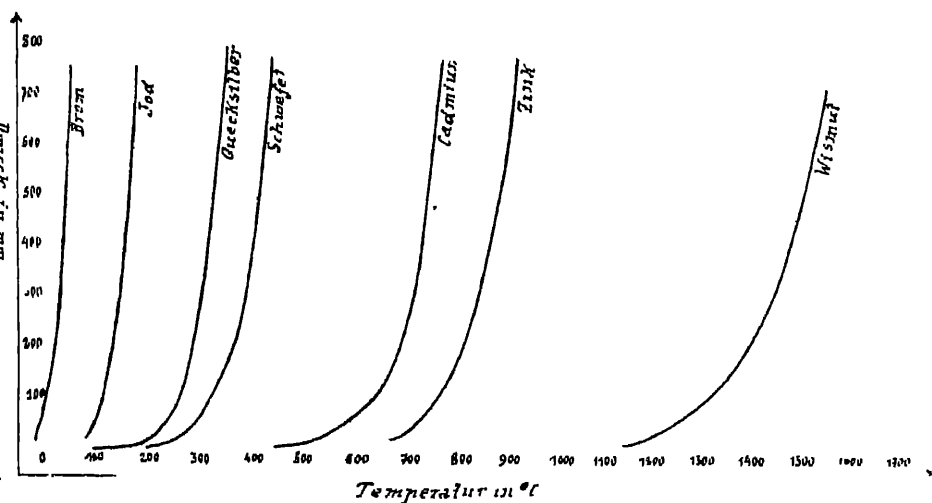



Fig 17. Dampfspannungen verschiedener Elemente

kurve stellt somit eine konvex, nach unten stark gekrummte Kurve dar. Die Zahl der Versuche (siehe Nernst, „Theoretische Chemie"), ein allgemeines Gesetz ausfindig zu machen, welches die Dampfspannungskurve beschreibt, ist eine sehr grosse. Theoretisch ist das Problem bis zu einem gewissen Grade durch die Formel von Clausius gelöst:

$$l = T\frac{dp}{dT}(V - V_1).$$

In dieser Formel bedeutet: l die Verdampfungswarme, T die absolute Temperatur, p die Dampfspannung, V das spezifische Volum des gesättigten Dampfes, V_1 das spezifische Volum der Flussigkeit. Einige Dampfspannungskurven von Elementen sind hier in Fig. 17 graphisch zusammengestellt.

Aus dem vorstehenden Tatsachenmaterial lässt sich mit für den vorliegenden Zweck genügender Annäherung der Satz aussprechen, dass bei Metallen im allgemeinen von 200 bis 300° unterhalb des Siedepunktes bei 1 Atmosphäre Druck ab, endliche und nicht unerhebliche Dampfspannungsbeträge auftreten. Nach der Tafel zu urteilen, wird das betreffende Temperaturintervall im allgemeinen grösser sein, wenn der Siedepunkt hoch liegt, und kleiner, wenn er niedrig liegt. Also, je höher der Siedepunkt eines Metalles liegt, desto grösser dürfen wir das Intervall der endlichen Dampfspannungen vor dem Siedepunkt ansetzen. Nun bewegt sich aber die Elektrolyse geschmolzener Salze in der Tat in sehr vielen Fällen in Temperaturlagen, welche oft nur wenige hundert Grade unterhalb des Siedepunktes der abgeschiedenen Metalle liegen, und es müssen daher die Dampfspannungsverhältnisse auf die Erscheinungen der Elektrolyse geschmolzener Salze und die Metallnebel-Bildung von Einfluss sein. Einige Beispiele werden dies erweisen.

Bleichlorid. Die Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids kann sich nur zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt dieses Salzes bewegen, also in dem Intervall von etwa 506° bis etwa 956°. In diesem Intervall wird das Blei geschmolzen abgeschieden, da der Schmelzpunkt dieses Metalles bei etwa 325° liegt. Der Siedepunkt des Bleies ist wohl nicht genau ermittelt, doch dürfte er bei etwa 1200° liegen. Hiernach bewegt sich die Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids im Mittel bei Temperaturen, die 300 bis 400° unter dem Siedepunkt des Bleies liegen und da bei einem so hoch siedenden Körper das Temperaturintervall, bei welchem die endlichen Dampfspannungen auftreten, wie aus der Kurventafel zu schliessen ist, eine grössere Ausdehnung haben wird, als bei niedriger siedenden, wo der Anstieg der Kurve viel plötzlicher erfolgt, so dürfte das Blei bei diesen Temperaturen doch schon endliche und wahrnehmbare Dampfspannungen besitzen. Immerhin werden die Dampfspannungen des Bleies bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids eher klein, wie gross sein, demgemäss wird auch der Stromverlust nicht allzugross sein. Dies trifft in der Tat zu (siehe S. 16).

Silberchlorid. Die Elektrolyse des geschmolzenen Silberchlorids bewegt sich zwischen den Temperaturen von etwa 450° ab und war bisher nur möglich, bis 1200° zu beobachten (siehe Teil I: „Silberchlorid“). Bei dieser Temperatur war der Siedepunkt des Silberchlorids noch nicht erreicht. Viktor Meyer und Biltz bestimmten jedoch die Dampfdichte des Silberchlorids bei 1735°. Der Siedepunkt wird also

zwischen diesen Grenzen liegen. Jedenfalls scheidet sich in diesem Temperaturintervall der Elektrolyse des geschmolzenen Silberchlorids bis 970 ° das Silber in festem Zustande aus, während es erst dann flüssig abgeschieden wird. Der Siedepunkt des Silbers liegt sehr hoch, daher wird man bei einer Elektrolyse des geschmolzenen Silberchlorids bei 600 ° noch ziemlich weit vom Siedepunkt des Silbers entfernt sein, und die Metallnebel-Bildung muss daher bei dieser Kombination verhältnismässig klein sein. Dies trifft auch tatsächlich zu und äussert sich darin, dass die Stromausbeuten bei der Elektrolyse des geschmolzenen Silberchlorids verhältnismässig ausgezeichnete sind (siehe hierüber in Teil III dieser Monographie).

Kadmiumchlorid. Gerade der umgekehrte Fall findet bei der Elektrolyse des Kadmiumchlorids statt Der Schmelzpunkt dieses Salzes liegt bei etwa 565 °, der Siedepunkt bei etwa 960 °. Zwischen diesen Grenzen bewegt sich also der flüssige Zustand. Der Schmelzpunkt von Kadmium liegt bei etwa 320 °, das Metall wird also jedenfalls bei der Elektrolyse im flüssigen und niemals im festen Zustande erscheinen. Nun liegt aber der Siedepunkt des Metalles bei etwa 775 °, mithin kann hier geradezu der Fall vorkommen, dass innerhalb von geschmolzenem Kadmiumchlorid das Metall in siedendem Zustande abgeschieden wird, ja bei höheren Temperaturen als mehr oder minder vollkommenes Gas erscheinen kann. Selbst, wenn man nur wenig über dem Schmelzpunkt des Kadmiumchlorids arbeitet, z. B. bei 600 °, so besitzt bei diesen Temperaturen das Metall bereits eine Dampfspannung von einigen hundert Millimeter Quecksilber. Demgemäss ist die Entwickelung der Metallnebel und ihre stete Ergänzung, wenn sie verbraucht werden, bei diesem stromelektrolytischen System eine derartig gewaltige, dass die Stromverluste in den meisten Fällen bis zu 100 % betragen, und dass es überhaupt ganz besonderer Kunstgriffe bedarf, um aus geschmolzenem Kadmiumchlorid Kadmium durch Elektrolyse abzuscheiden.

12. Die Stromverluste an der Anode.

Faraday hat sein elektrolytisches Gesetz bei der Elektrolyse geschmolzener Salze auf die Vorgänge an der Anode nur in dem speziellen Falle angewendet, dass die Anoden aus den gleichen Metallen bestehen, wie diejenigen, welche an der geschmolzenen Metallen bestehen, wie diejenigen, welche an der Kathode zur Abscheidung gelangten (siehe S. 4).

Eine Untersuchung über das Faradaysche Gesetz und die Stromausbeuteverhältnisse an der Anode bei der einfachen Elektrolyse

binarer Salze wurde erst im Jahre 1901 von R. Lorenz und G. Auerbach (G. Auerbach, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 28, S. 1 [1901]) ausgeführt. Die Untersuchungen wurden mit Bleichlorid ausgeführt und beziehen sich auf die zu erhaltende Chlorausbeute.

Das Prinzip, nach dem gearbeitet wurde, ist folgendes: Das Chlor wird in eine Jodkaliumlosung geleitet und das dabei frei gewordene Jod mit arseniger Saure titrimetrisch bestimmt. Als Elektrolysierapparat diente ein V-Rohr mit sehr langen Schenkeln, die beide mit doppelt durchbohrten Gummipfropfen verschlossen waren. An der Kathode ging durch die eine Öffnung des Pfropfens die Elektrode, durch die andere das Thermoelement. An der Anode diente die eine Bohrung fur die Kohleneelektrode, die andere fur die Ableitungsvorrichtung für das Chlor. Der Kathodenraum war geschlossen, weil das Chlor den Druck der Jodkaliumlosung zu uberwinden hat. Dadurch, dass die Kathodenseite geschlossen ist, wird ein Gegendruck ausgeübt, der verhindert, dass die Schmelze im Kathodenschenkel zu sehr in die Höhe getrieben wird und dass eventuell die Anode nicht mehr in die Flüssigkeit eintaucht. Als Elektrode diente ein massiver Kohlestab. Dieser wurde an seinem oberen Ende zuerst mit Stanniol und dann mit einem blanken Kupferdraht umwickelt, dessen freies Ende dann in einer Klemmschraube befestigt wurde. Über den Draht kam nochmals eine Wickelung von Stanniol, und schliesslich wurde der ganze Teil der Elektrode, der über den Pfropfen hinausragte, mit Siegellack umgeben. Auf diese Weise konnte durch die Kohle hindurch keine Diffusion von Chlor in die Luft stattfinden. Zur Ableitung des Chlors wurde folgender einfache Apparat aus Glas hergestellt (Fig. 18).

Fig 18

Mit B steckte der Apparat im Pfropfen, bei C wird mit einem Stuckchen Schlauch das Chlorableitungsrohr befestigt, A wird mit einem einfach durchbohrten Gummipfropfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein zur Kapillare ausgezogenes Glasrohr ziemlich tief in den Anodenschenkel hineinragt. An diesem Rohr ist ein Schlauch mit Quetschhahn befestigt. Diese Einrichtung gestattet, das nach der Elektrolyse im Apparat verbleibende Halogen mit Luft herauszublasen.

Nachdem die Elektrode und die Chlorableitung im Pfropfen befestigt waren, wurde das Ganze noch gedichtet. Hierzu wurde,

nachdem Gips, der nachträglich noch mit einer Schellacklösung überstrichen wurde, sich nicht bewährt hatte, Siegellack verwendet. Um ein Schmelzen desselben zu verhüten und die Gummipfropfen vor der Hitze zu schützen, wurde um jeden Schenkel des V-Rohres unterhalb des Pfropfens eine kleine Kühlschlange aus dünnem Bleirohr gelegt. Die Einrichtung funktionierte so gut, dass beim Siedepunkt des Chlorbleies die gekühlten Teile des V-Rohres noch berührt werden

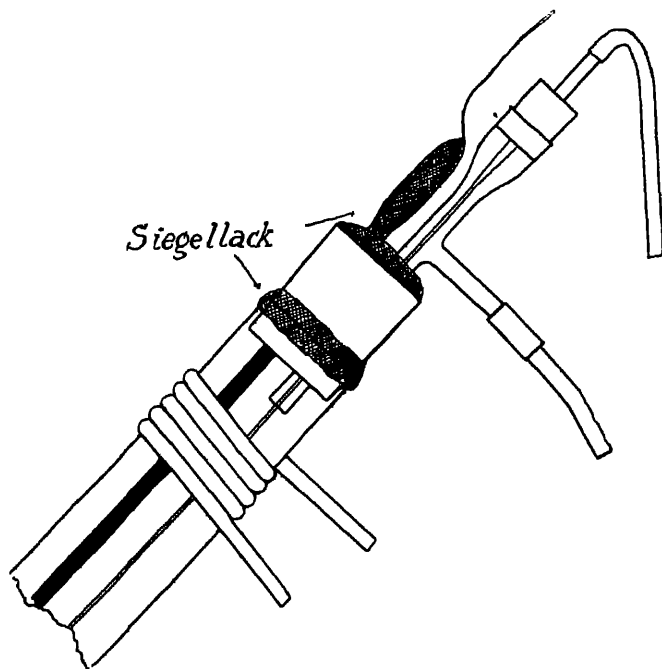



Fig. 19.

konnten, während der Siegellack noch vollständig fest war. Die ganze Einrichtung am Anodenschenkel ist in Fig. 19 veranschaulicht.

Bei den Versuchen wurden 540 ⁰ als die niedrigste Temperatur angenommen und dann von 100 zu 100 ⁰ bis zum Siedepunkt aufwärts gegangen. Jede Elektrolyse dauerte 40 Minuten. Es wurde zu gleicher Zeit die Bleiausbeute und die Chlorausbeute bestimmt und auch hier und da die Polarisation beobachtet. Die Zahlen für die Bleiausbeute und die Chlorausbeute sollten übereinstimmen, da ja die Ausbeuteverluste zum allergrössten Teil von einer Wiedervereinigung von Blei und Chlor herrühren. Betrachtet man folgende tabellarische Übersicht der Resultate bei den verschiedenen Temperaturen, so bemerkt man das überraschende Resultat, dass eine ziemlich bedeutende

Differenz zwischen den Zahlen für Blei und denjenigen für Chlor vorhanden ist, d. h. dass Chlorausbeute und Bleiausbeute bei der Elektrolyse von geschmolzenem $Pb\,Cl_2$ nicht übereinstimmen.

Temperatur in Grad	Bleiausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Chlorausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Differenz in Prozent
540	92,1		77,6		
	91,3	91,8	79,8	77,6	14,2
	92,0		75,4		
600	87,3		73,9		
	82,9	83,4	74,0	73,6	9,8
	83,9		72,9		
700	79,6		61,1		
	73,4	76,0	61,8	60,7	15,3
	75,0		59,3		
800	52,4		38,3		
	59,9	55,1	42,4	39,8	15,3
	53,1		38,7		
900	20,0	20,0	5,0	5,0	15,0
956 (Siedep.)	—	—	—	—	—

Dies kann seinen Grund in folgenden Annahmen haben.

1. Es wäre möglich, dass durch das Ausblasen nicht alles Chlor aus dem Schenkel entfernt worden wäre. Über die Grösse eines eventuellen derartigen Fehlers kann man sich leicht durch Rechnung orientieren. Verwenden wir hierzu z B. die Zahlen bei 700⁰, die 59,3 % Chlor entsprechen. Theoretisch sollten hier 0,6743 g Chlor ausgeschieden sein, was rund 213 ccm entspricht. Berechnet man hieraus die Anzahl der Kubikcentimeter für 15 %, so erhält man rund 32 ccm. Es ist nun nicht anzunehmen, dass so viel Chlor durch das Ausblasen nicht mitgenommen worden wäre, da ja der Inhalt des Schenkels nicht viel grösser ist wie 32 ccm.

2 Weiter muss man berücksichtigen, dass die Kohlenelektrode sich zuerst mit Chlor sättigen muss, bevor die richtige Ausbeute erhalten werden kann. In diesem Falle ist der Chlorverlust gegenüber dem erhaltenen Blei einer Absorption durch die Kohlenelektrode zuzuschreiben.

3. Schliesslich wäre auch noch die Löslichkeit des Chlors in der Schmelze zu berücksichtigen.

Von diesen Faktoren muss der Versuch notwendigerweise unabhängig werden, wenn man die Elektrolyse kontinuierlich gehen lässt und dann von Zeit zu Zeit die Ausbeute bestimmt. Auf diese Weise fällt das Ausblasen fort, alle Luft muss schliesslich vertrieben und die

Elektrode mit Chlor gesättigt sein. Die Bleiausbeute lässt sich allerdings nicht bestimmen, allein dieselbe ergibt sich bei allen Versuchen als so übereinstimmend, dass sie als genügend bekannt angenommen werden konnte. Der Apparat bleibt derselbe wie bei den vorigen Versuchen, nur kann im Chlorableitungsrohr der Gummipfropfen mit der Kapillare fortgelassen und durch einen massiven Stopfen ersetzt werden. Die Arbeitsweise war die folgende. Zuerst wurde 5 Minuten elektrolysiert, ohne dass Chlor aufgefangen wurde, damit schon ein grosser Teil verdrangt sei. Dann wurde eine halbe Minute lang der Strom unterbrochen und wahrenddem die erste Retorte und die erste Kupfercoulombmeterplatte eingefuhrt, sodann die Elektrolyse 15 Minuten lang gehen gelassen. Dann wurde 1 Minute unterbrochen, eine neue Coulombmeterplatte und eine neue Retorte eingesetzt, wieder 15 Minuten lang elektrolysiert, unterbrochen, gewechselt und so fort, bis sämtliche Platten und Retorten aufgebraucht waren. Sollte eine solche Reihe noch weiter fortgesetzt werden, so wurde einfach, bevor das Chlor aufgefangen wurde, die Elektrolyse so lange gehen gelassen, bis dieselbe Zeit verstrichen war, die zu den vorhergehenden Versuchen notig war. Auf diese Weise wurde also unter denselben Bedingungen fortgefahren, bei denen bei den vorhergehenden Versuchen stehen geblieben worden war. Auch konnte auf solche Art der Einfluss der Zeit auf die Chlorausbeute bestimmt werden, und es ergab sich schliesslich, dass die Chlorausbeute in der Tat langsam mit der Zeit anwachst und sich mehr und mehr der Bleiausbeute nähert. Auf den folgenden Tabellen sind für die verschiedenen Temperaturen die jeweiligen Ausbeuten in ihrem Verhältnis zur Zeit angegeben.

540°.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent	Bleiausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse			
5	Beginn des Versuches	I	74,1	
20	Ende „ „			
21	Beginn „ „	II	85,7	
36	Ende „ „			
37	Beginn „ „	III	89,2	
52	Ende „ „			91,8
53	Beginn „ „	IV	93,9	
68	Ende „ „			
69	Beginn „ „	V	92,3	
84	Ende „ „			
85	Beginn „ „	VI	92,8	
100	Ende „ „			

600°.

Zeit in Minuten		Versuch	Chlorausbeute in Prozent	Bleiausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse			
5	Beginn des Versuches	I	64,8	
20	Ende „ „			
21	Beginn „ „	II	83,9	
36	Ende „ „			
37	Beginn „ „	III	83,3	
52	Ende „ „			
53	Beginn „ „	IV	82,4	83,4
68	Ende „ „			
69	Beginn „ „	V	84,5	
84	Ende „ „			

700°.

Zeit in Minuten		Versuch	Chlorausbeute in Prozent	Bleiausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse			
5	Beginn des Versuches	I	31,9	
20	Ende „ „			
21	Beginn „ „	II	54,9	
36	Ende „ „			
37	Beginn „ „	III	59,3	
52	Ende „ „			
53	Beginn „ „	IV	58,9	
68	Ende „ „			
69	Beginn „ „	V	64,2	
84	Ende „ „			
85	Beginn „ „	VI	68,8	
100	Ende „ „			
101	Beginn „ „	VII	69,8	
116	Ende „ „			
117	Beginn „ „	VIII	73,6	76,0
132	Ende „ „			
133	Beginn „ „	IX	72,0	
148	Ende „ „			

Beim Siedepunkt des Chlorbleies wurde weder beim Blei, noch beim Chlor eine Ausbeute erhalten. Man sieht, dass die obenstehenden Resultate für die Chlorausbeute recht gut mit denen fur das Blei gefundenen übereinstimmen.

Die Ausbeute an Chlor steigt hiernach erst allmählich bis zum richtigen (d. h. der Bleiausbeute gleichen) Wert an, und zwar ist der Überschuss des Chlorverlustes über den Bleiverlust zu Beginn der Chlorbleielektrolyse auf eine Absorptionserscheinung zurückzuführen. Hierfür spricht auch das Folgende. Bei den Beobachtungen

800 °.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent	Bleiausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse			
5	Beginn des Versuches	I	21,9	
20	Ende " "			
21	Beginn " "	II	32,8	
36	Ende " "			
37	Beginn " "	III	39,2	
52	Ende " "			
53	Beginn " "	IV	60,0	
68	Ende " "			
69	Beginn " "	V	59,4	
84	Ende " "			
85	Beginn " "	VI	58,3	55,1
100	Ende " "			

900 °.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent	Bleiausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse			
5	Beginn des Versuches	I	15,0	
20	Ende " "			
21	Beginn " "	II	16,3	20,0
36	Ende " "			
37	Beginn " "	III	14,8	
52	Ende " "			

bei 540 und 600 ° kam dieselbe Anode zur Verwendung. Im zweiten Falle steigt aber die Ausbeute viel schneller zum richtigen Wert wie bei der ersten, es ist also jedenfalls von Einfluss, ob eine neue oder schon gebrauchte Anode zur Verwendung gelangt, d h. ob die Anode vorher schon mit Chlor behandelt war oder nicht. Um nun zu beweisen, dass es die Absorption des Chlors durch die Anodenkohle ist, welche den Überschuss des Chlorverlustes uber den Bleiverlust bedingt, ist allerdings noch ein besonderer Einwand zu beseitigen. Wenn die Anodenkohle sich erst völlig mit Chlor sättigen muss, bis die Chlorausbeute der Bleiausbeute gleich wird, so ist es an sich völlig erklärlich, dass die Chlorausbeute mit der Zeitdauer der Elektrolyse steigen muss, da ja diese Sättigungserscheinung bei der dichten Beschaffenheit der Kohle nur allmählich erfolgen wird Hingegen ist zu bemerken, dass infolge der hier befolgten Versuchsanordnung die Quantität des Bleiregulus an der Kathode fortwährend vermehrt wird, je länger die Elektrolyse dauert. Es könnte also der Einwand gemacht werden, dass die verschiedenen Versuche in den aufeinanderfolgenden Zeiten deshalb nicht untereinander

vergleichbar sind, weil jeder folgende auch einer anderen Bleiquantität an der Kathode entspricht, welche vielleicht eine Vergrösserung des Diffusionsvorganges des metallischen Bleies durch die Schmelze zur Anode bewirkt. Um diesen Einwand zu beseitigen, wurde der Einfluss der vorhandenen Bleimenge studiert. In den geschmolzenen Elektrolyten wurde eine so grosse Menge vorher elektrolytisch abgeschiedenes Blei eingegeben, dass ihre Vermehrung durch weitere Elektrolyse nicht in Betracht kommt, und dann der Versuch bei 600° unter denselben Bedingungen wie früher ausgeführt. Die benutzte Anode war schon mehrere Male gebraucht worden, die Ausbeute sollte also schnell ansteigen. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wenn man die nachfolgende Tabelle betrachtet

Bestimmung der Chlorausbeute mit Bleizusatz

600°

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
5	Beginn des Versuches	I	51,6
20	Ende „ „		
21	Beginn „ „	II	76,5
36	Ende „ „		
37	Beginn „ „	III	80,0
52	Ende „ „		
53	Beginn „ „	IV	77,9
68	Ende „ „		

Die Differenz mit der früher erhaltenen Ausbeute rührt jedenfalls daher, dass bei diesem Versuch von Anfang an mehr Blei sich in Lösung befindet, also auch mehr Chlor zur Verbindung von Blei und Chlor zu Chlorblei verbraucht wird. Im übrigen ist aber der Bleizusatz ohne erheblichen Einfluss auf den Gang der Chlorausbeute mit der Zeit.

Nachdem auf solche Weise dargetan ist, dass das Ansteigen der Chlorausbeute mit der Zeit jedenfalls nicht davon beeinflusst wird, dass zufälligerweise bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen die kathodische Bleiquantität ansteigt, war zunächst zu untersuchen, wie die Ausbeute sich verhält, wenn man vorher den Apparat mit Chlor füllt, um hierdurch den Einwand zu beseitigen, dass die Verdrängung der in dem Apparate vorher vorhandenen Luft so langsam vor sich ginge, dass die Beobachtung des Steigens der Chlorausbeute mit der Zeit auf diesen Versuchsfehler zurückzuführen wäre. Zu diesem Zwecke wurde wieder die Kapillare in das Chlorableitungsrohr befestigt und mittels eines Gummischlauches mit dem Chlorentwickelungsapparat verbunden. Das Chlor wurde in einem

gewöhnlichen V-Rohr, das mit Chlorblei gefüllt war, elektrolytisch entwickelt. Das Einleiten wurde während einer Viertelstunde fortgesetzt, dann wurde ausserdem noch 5 Minuten lang elektrolysiert, ohne dass das Chlor aufgefangen wurde. Als Anode kam wieder ein neuer Kohlestab zur Verwendung. Jedenfalls war bei dieser Versuchsanordnung der weitaus grösste Teil der Luft aus dem Rohre verdrängt worden. In folgender Tabelle sind die Resultate angegeben.

Mit Chlor gefüllter Apparat.

600°.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
5	Beginn des Versuches	I	77,4
20	Ende " "		
21	Beginn " "	II	80,9
36	Ende " "		
37	Beginn " "	III	83,8
52	Ende " "		
53	Beginn " "	IV	82,1
68	Ende " "		

Aus dem bisher Dargelegten ist zu entnehmen, dass für die Erklärung der Tatsache, dass die Chlorausbeute bei fortdauernder Elektrolyse mit der Zeit zunimmt, nur die einzige Annahme übrig bleibt, dass es sich hier um Absorptionserscheinungen handelt, welche durch allmähliche Sättigung nach und nach verschwinden. Man könnte hier zunächst die Annahme machen, dass der Elektrolyt, bezw. der anodische Schenkel sich mit Chlor sättigen muss, daher würde anfangs weniger Chlor entweichen, als in den späteren Stadien der Elektrolyse. Hiergegen sprechen jedoch eine Reihe von Gründen.

Nur die einzige Annahme bleibt nach alledem übrig, dass nämlich der Kohlenstift selbst das Absorptionsmittel des frei werdenden Chlors darstellt, und in der Tat sprechen alle Beobachtungen hierfür.

Erstens kann man beobachten, wie bei länger anhaltender Elektrolyse der Kohlenstift bis an seine obere Fassung hinauf völlig von Chlor durchtränkt wird, so dass, wenn diese Fassung in freier Luft sich befindet, hierdurch sogar Chlorverluste auftreten können, indem das Gas vom Kohlenstift nunmehr an die Luft diffundiert und sich durch seinen Geruch kundgibt. Entfernte man nach einem Versuche den Siegellacküberzug und die Drahtwickelung vom oberen Ende der Anode, so sah man deutlich, dass das Stanniol vom Chlor

angegriffen worden war, ja, es entwickelten sich sogar Dämpfe von $SnCl_4$. Das Chlor war also in der Kohle in die Höhe gestiegen.

Dass die Sättigung der Kohlenelektrode mit Chlor eine Rolle bei der Stromausbeute spielt, geht schon aus den bisherigen Versuchen hervor, in denen wiederholt erwähnt ist, dass man gleiche Stromausbeutekurven niemals durch Wiederholung des Versuches mit einer kurz vorher gebrauchten Anode erhalten kann, in solchem Falle ist vielmehr stets die anfängliche Stromausbeute grösser wie im ersten Versuche, weil die Kohle von vornherein bereits stärker mit Chlor beladen ist, als im ersten Falle.

Im folgenden ist nun über diesen Punkt noch eine besondere Versuchsserie durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde im Anschluss an den früheren Versuch bei 600^0, welcher mit einer gebrauchten Elektrode durchgeführt war, ein analoger Versuch mit einer neuen Elektrode ausgeführt. Die Resultate sind die folgenden:

Einfluss einer neuen Anode auf die Chlorausbeute
600^0.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
5	Beginn „ „	I	63,1
20	Ende „ „		
21	Beginn „ „	II	76,8
36	Ende „ „		
37	Beginn „ „	III	82,6
52	Ende „ „		
53	Beginn „ „	IV	84,4
68	Ende „ „		

Bei diesem Versuche steigt die Ausbeute nicht plötzlich, sondern ganz allmählich zu dem „richtigen“ Werte an.

Hierdurch ist vollkommen sicher gestellt, dass eine neue Elektrode ganz allmählich erst vom Chlorgas „formiert“ wird und sich mit Chlor sättigt. Lassen wir diese Elektrode kürzere Zeit liegen, so verliert sie einen Teil ihres Chlorgehaltes. Verwendet man sie nun abermals zu einem Stromausbeuteversuch, so wird sie ebenfalls einen Sättigungsprozess durchzumachen haben, der aber viel rascher verläuft, so dass die dem Blei analoge Stromausbeute an Chlor schneller und plötzlicher als das erste Mal erreicht wird.

Mithin ist der Überschuss des Chlorverlustes über den Bleiverlust bei der Elektrolyse von Chlorblei, der sich in den Anfangsstadien hierbei ausbildet, anzusehen als dadurch bedingt, dass die Kohlenanode grosse Mengen von Chlor bis zu ihrer Sättigung mit diesem Gase ab-

sorbiert und diese den Messungen der Ausbeute entzogen worden. Die dem Blei entsprechende Ausbeute wird erst erreicht, wenn die Anode mit Chlor gesättigt ist. Der ganze Vorgang ist also so aufzufassen, dass bei Anwendung einer neuen Anode von dem ausgeschiedenen Chlor ein Teil vom „Bleinebel" verzehrt wird, nämlich der der Bleiausbeute äquivalente, ein weiterer Teil wird von der Kohlenanode bis zu deren Sättigung absorbiert, und erst der Rest entweicht gasförmig. Ist die Absorption beendet, dann ist die Bleiausbeute der Chlorausbeute gleich, beide sind natürlich vom Faradayschen Gesetz in gleicher Weise abweichend.

13. Der Nachweis des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.

Die Nachweise, welche Faraday über die Gültigkeit des Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erbracht hat, würde man heute in Rücksicht auf die fundamentale Wichtigkeit desselben kaum für ausreichend erachten, denn tatsächlich sind die von ihm erbrachten experimentellen Bestätigungen seines Gesetzes für diese Fälle mangelhafte (siehe S. 7). Es zeigte sich bei der Entdeckung des Faradayschen Gesetzes, was auch bei der Entdeckung anderer grosser Gesetze, wie z. B. des mechanischen Wärmeäquivalentes durch Robert Mayer, eintrat: die Zuverlässigkeit des genialen Gedankens war grösser als die des zugehörigen Experimentes.

Für die Elektrolyse geschmolzener Salze lag daher bis vor kurzer Zeit die Angelegenheit so, dass, wohl mit Recht, niemand die strenge Gültigkeit des Gesetzes der festen elektrolytischen Aktion für diese Fälle bezweifelt haben wird. Nachdem aber der Mechanismus der Stromverluste für diese Fälle erkannt worden war, so war die Aufgabe unmittelbar gegeben, nachzusehen, welche Resultate erhalten werden, wenn die Störungen tunlichst vermieden würden. Ergäbe sich bei einer solchen Prüfung, dass das Faradaysche Gesetz immer noch nicht streng erfüllt sei, so stände man vor der Alternative, dass entweder noch nicht alle störenden Ursachen erkannt sind, oder man würde zu einem Zweifel an der Allgemeingültigkeit des Faradayschen Gesetzes gedrängt werden. Da letzteres das Unwahrscheinlichere ist, so liefert die Annäherung an das Faradaysche Gesetz, welche bei der Elektrolyse geschmolzener Salze erreicht wird, wenn diese unter Berücksichtigung und Vermeidung der erkannten Störungen durch-

geführt wird, einen Gradmesser für die Genauigkeit und Vollkommenheit dafür, wie weit der Mechanismus dieser Störungen durchforscht ist. Der eben bezeichneten Aufgabe unterzogen sich R. Lorenz und A. Helfenstein bei ihrer Untersuchung: „Über die Anwendung des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze" (A. Helfenstein, „Zeitschr. f. anorgan. Chemie", Bd. 23, S. 255 [1900]).

Es mag bemerkt werden, dass diese Untersuchungen dargetan haben, dass der Mechanismus der Störungen hinreichend gut bestimmt ist. Man war im stande, der Reihe nach durch Vermeidung der einzelnen Arten der Verluste immer höhere und höhere Stromausbeuten zu erzielen, die sich dann bis auf die letzten, bisher nicht zu vermeidenden, wohl aber erkennbaren Störungen äusserst nahe den vom Faradayschen Gesetze geforderten anschlossen. Wie erwähnt, kam es darauf an, alle die Ausbeute schädigenden Faktoren entweder ganz zu eliminieren, oder doch wenigstens auf ein Minimum zurückzudrängen. Die „Diffusion" ist nie völlig zu eliminieren, aber dadurch auf ein Minimum zu reduzieren, dass man bei ganz niederer Badtemperatur arbeitet, möglichst nahe dem Schmelzpunkt des Salzes, wo die „Löslichkeit" der Metalle klein ist. Die Diffusion durch den Elektrolyten hindurch ist wenigstens im Kathodenschenkel dadurch völlig wegzuschaffen, dass man die oberste Salzschicht während der Elektrolyse ausfrieren lässt, ein Prinzip, welches bereits von Bunsen in seinen berühmten Untersuchungen mit Erfolg angewendet worden ist. Es wird in diesem Falle dadurch bewerkstelligt, dass die Heizquelle wesentlich auf die Anodenseite gestellt wird. Um die Ausbeute weiter zu vermehren, wählt man eine sehr hohe Salzschicht und lässt die Anode nur 5 mm tief ins Bad eintauchen. Hierdurch wird die mechanische Umrührung des Elektrolyten tunlichst vermieden.

Für die Ausbeute weit wichtiger ist aber die Verhinderung der Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Stoffe durch Anwendung des Prinzipes der Trennung von Anoden- und Kathodenraum. Dieselbe wurde dadurch erreicht, dass sowohl Kathode wie Anode mit entsprechend geformten Glasröhren („Kapseln") umgeben wurden.

A. Vorgänge an der Kathode.

Quantitative Elektrolyse im V-Rohr.

Versuchsanordnung. Die Kohlenelektrode wurde zunächst in eine scharf anliegende Hülse aus schwer schmelzbarem Glas gesteckt, die bis über die V-Röhre hinausragte (siehe Fig. 20); am unteren Ende

der Hülse ragte die Kohle etwa 5 mm frei hervor. Diese isolierte Elektrode kam nun in ein schwer schmelzbares Reagenzglas von 13 mm innerem Durchmesser, welches in einer Höhe von 45 mm vom Boden mit einem runden Loch (siehe Fig. 20 bei *L*) von 3 mm Durchmesser versehen war Dieses Loch hatte den Zweck, eine Verbindung des Kathodenraumes mit dem **V**-Rohrraum und dadurch auch mit dem Anodenraum herzustellen Das Reagenzglas samt der isolierten Elektrode kam nun in dem einen Schenkel des **V**-Rohres zu liegen. Die **V**-Rohre müssen zur Aufnahme der Elektrodenkapseln entsprechend weit gewählt werden, sie hatten einen inneren Durchmesser von 23 mm, so dass die Kathodenkapsel leicht neben der

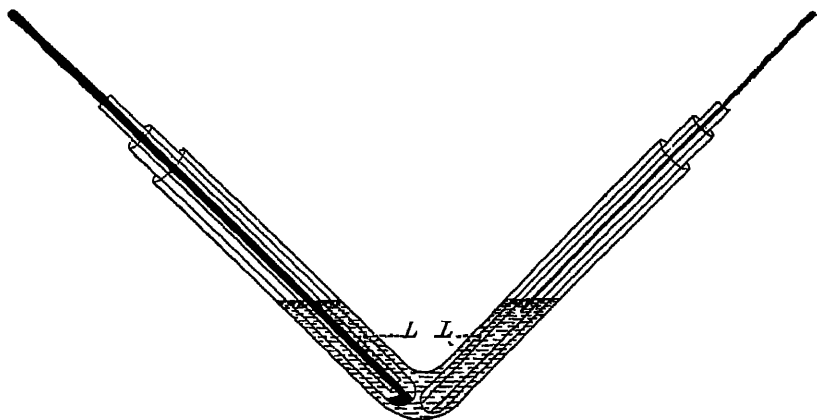



Fig. 20

Hülse des Thermoelementes in einem Schenkel Platz fand. Das Loch des Reagenzglases wurde aufwärts gestellt, so dass die flüssige Schmelze leicht zirkulieren konnte

In ähnlicher Weise wurde auch die Anode eingekapselt, jedoch mit einigen, den Funktionen der Anode entsprechenden Modifikationen. Da das an der Anode sich abscheidende Halogen aus dem Bad in die Luft entweichen muss, wurde zunächst eine Kohlenelektrode von 2 mm Durchmesser in eine Glasröhre von 8 mm innerem Durchmesser und diese in ein Reagenzglas, ähnlich demjenigen der Kathode, gesteckt, der Durchmesser dieses Reagenzglases war etwa 15 mm. Das Loch des Reagenzglases war hier nur 40 mm vom Boden entfernt. Das innere Glasrohr, in welches die Anode frei hineinzuliegen kam, war am unteren Ende zweizackig ausgebrochen, damit es nicht vollständig auf dem Reagenzglasboden aufruhen und so die Verbindung von Anoden- und Kathodenraum stören konnte.

Diese eingekapselte Anode wurde so in das **V**-Rohr eingesetzt, dass sie auf der Kathodenhülse auflag.

Bei den ersten Versuchen wurde die Einkapselung schrittweise vorgenommen: zuerst die Anode allein eingekapselt, dann die Kathode allein und schliesslich beide zusammen. Dabei war der Einfluss, den die Einkapselung jeder Elektrode hatte, genau zu verfolgen.

Bleichlorid. Der Elektrodenabstand hat hier keine wesentliche Bedeutung und wurde daher nur ungefähr gemessen

a) Einkapselung der Anode

Temperatur in Grad	Stromstarke in Ampère	Ausbeute	Prozent
520	1,5	97,92	
520	1,5	98,32	97,95
520	1,5	97,72	
520	1,5	97,83	

b) Einkapselung der Kathode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
520	1,5	99,33	
520	1,5	99,65	99,46
520	1,5	99,41	

c) Einkapselung der Anode und der Kathode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
520	0,5	99,86	
520	0,8	99,90	
520	1,0	99,94	
520	1,0	100,01	99,98
520	1,0	99,97	
520	1,0	99,98	

Wir beobachten hier bei allmahlicher Einkapselung der Elektroden eine successive Steigerung der Ausbeute. Die Einkapselung der Anode ist gegenüber derjenigen der Kathode von weit geringerer Bedeutung für die Ausbeute. Mit derselben wird immerhin eine bessere Ausbeute erzielt, als ohne Einkapselung. Dies entspricht ganz und gar den entwickelten Ansichten, dass es wesentlich der an die Anode gelangende „Metallnebel" ist, welcher die Stromausbeute verringert, und viel weniger der Einfluss des diffundierenden Chlors.

Die hier gewonnene Erhöhung der Stromausbeute auf 99,98 % (bei Einkapselung beider Elektroden) ist nicht lediglich auf die

Eliminierung des Reststromes (Diffusion), sondern auch auf die Eliminierung der Verluste durch Löslichkeit des Bleies in der kathodischen Schmelze und der Diffusion der Bleidämpfe aus derselben in das kathodische Rohr zurückzuführen. Es muss darauf hingewiesen werden, dass bei allen hier besprochenen Versuchen stets ein Elektrolyt zur Verwendung kam, welcher vorher über seinem Metall umgeschmolzen war. Hierdurch ist der Verlust durch „Löslichkeit" bei 520° ebenfalls vermieden. Der Verlust durch „Diffusion" der Metallnebel nach aussen ist aber (wie schon erwähnt) durch das Ausfrieren der Badoberfläche vermieden.

Die Einkapselung beider Elektroden, unter Berücksichtigung aller dieser die Ausbeute beeinflussenden Faktoren bringt beim Chlorblei die Erfüllung des Faradayschen Gesetzes mit sich. **Im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen** (siehe S. 27 u. f.) **ist man jetzt unabhängig von der Stromstärke geworden. Dass man auch von der Temperatur unabhängig ist, wird weiter unten gezeigt werden.** Damit ist erwiesen, dass die Einflüsse, welche die Ausbeute zu vermindern im stande sind, aufgedeckt wurden. Der noch vorhandene, kaum in Betracht kommende Rest von im Mittel 0,02 % dürfte auf den Versuchsfehlern beruhen, die durch Behandlung des Regulus mit kochendem Wasser herbeigeführt werden. Dieselben betrugen nämlich 0,05 % im Maximum.

Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung ist ausserdem ein neuer experimenteller Beweis der Richtigkeit des Faradayschen Gesetzes bei den geschmolzenen Salzen erbracht, in direktem Anschluss und in Ergänzung der Versuche von Faraday.

Bleibromid. Auch beim Bleibromid finden wir den gleichen Einfluss der Einkapselung der Elektroden wie beim Chlorblei. Die Einkapselung beider Elektroden zeigt uns auch hier das Faradaysche Gesetz erfüllt. Der kleine Fehlbetrag ist auf eine geringe Diffusion des Bleies in das Kathodenrohr zurückzuführen, da es bei diesen Versuchen wegen zu grosser Unterkühlung nicht möglich ist, die Schmelze auszufrieren.

a) Einkapselung der Anode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Ausbeute Prozent
480	1,5	96,45	
480	1,5	96,83	96,74
480	1,5	96,95	

b) Einkapselung der Kathode

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
480	1,5	99,45	
480	1,5	99,17	9 9,31
480	1,5	99,32	

c) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
480	1,0	99,95	
480	1,0	99,97	99,94
480	1,0	99,89	

Bleijodid. Bei der Einkapselung der Anode ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Jod sich in fester Form an die Anodenkapsel ansetzt und dadurch leicht eine Verstopfung herbeiführt. Um dies zu vermeiden, erhitzt man die Stelle, wo sich das Jod absetzt, auf hohere Temperatur und treibt so das Jod aus dem Anodenraum hinaus.

Die Einkapselung der Anode allein wurde nicht untersucht.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
450	1,5	94,50	
450	1,5	95,05	94,76
450	1,5	94,72	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
480	1,0	96,25	
480	1,0	96,70	96,48
480	1,0	96,69	

Diese Resultate sind deshalb von Wichtigkeit, weil bei der Elektrolyse ohne Einkapselung (siehe S. 22) nicht einmal eine Annäherung an das Faradaysche Gesetz erzielt wird. Bei den hier wiedergegebenen Versuchen erhalt man zwar nicht wie beim Chlor- und Bromblei die Erfullung des Faradayschen Gesetzes, aber doch eine sehr gute Annaherung. Die Erklärung der Ursache des Fehlbetrages steht aus.

Zinkchlorid. Die Leitfähigkeit des Chlorzinks ist ohnehin gering; durch die Einkapselung wachst aber der Widerstand des Bades noch bedeutend. Um unter diesen Umstanden einen einigermassen starken Strom zu erhalten, musste bei höherer Temperatur gearbeitet werden.

Bei 600° ist die Diffusion des Zinks schon so beträchtlich, dass bei Einkapselung beider Elektroden die Ausbeute scheinbar zurückgeht.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
600	1,0	95,62	
600	1,0	95,48	95,64
600	1,0	95,82	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
600	0,5	92,16	
600	0,5	91,54	91,88
600	0,5	91,95	

Dass man es bei diesem scheinbaren Rückgang mit einem „Diffusionsverlust" zu tun hat, zeigte ein Diffusionsversuch. Bei 600° wurde ein gewogener Zinkregulus in den eingekapselten Kathodenraum eingeführt; nach 40 Minuten (Dauer der Elektrolyse) zeigte sich ein Zinkverlust von 0,0130 g. Wenn man diesen Verlust in Rechnung zieht, so erhält man bei Einkapselung beider Elektroden eine Ausbeute von 99,38%.

Zinnchlorür. Auch hier gilt die gleiche Bemerkung wie beim Jodblei, nämlich, dass das an der Anode sich bildende $SnCl_4$, infolge der Enge der Röhre, bei der Einkapselung leicht eine Verstopfung herbeiführen kann. Verkürzung des inneren Kapselrohres und Erhitzung an der Anode gestatten auch hier, die Versuche glatt auszuführen.

a) Einkapselung der Kathode.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
300	1,8	98,05	97,85
300	1,8	97,64	

b) Einkapselung beider Elektroden.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
400	1,8	98,30	98,47
400	1,8	98,64	

Der Grund, warum man hier nicht auf 100% kommt, liegt entweder darin, dass das $SnCl_4$ doch in den Kathodenraum gelangen kann, oder aber, dass das $SnCl_2$ etwas HCl enthält. Eine Wasserstoffentwickelung ist hier wegen der dunkel gefärbten Schmelze nicht zu bemerken.

Immerhin beobachtete man eine beträchtliche Steigerung der Ausbeute bei Einkapselung der Elektroden. Die Annäherung an die genaue Erfüllung des Faradayschen Gesetzes ist auch hier eine beträchtliche.

Kadmiumchlorid. Es wurden sofort beide Elektroden eingekapselt. Gleich bei Beginn der Elektrolyse sah man die Kathodenkapsel sich dunkel farben, wahrend die ubrige Schmelze klar gelb blieb. Ganz allmählich kamen aber die dunklen Kadmiumnebel aus dem Kathodenraum hervor und breiteten sich zwischen Kathoden- und Anodenraum aus. Der eigentliche Anodenraum in der Kapsel blieb immer gelb und klar Die hinein gelangenden Kadmiumnebel wurden sofort durch das Chlor verzehrt.

Bei der enormen „Diffusionsfahigkeit" der Kadmiumnebel durch die Schmelze, die, wie ersichtlich, selbst durch die Kapsellocher noch stattfindet, ist eine Ubereinstimmung der Stromausbeute mit dem Faradayschen Gesetz naturlich nicht zu erwarten, die folgenden Zahlen sind jedoch ein beträchtlicher Fortschritt.

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent
600	1,5	76,3
600	1,5	78,5
600	2,0	84,2
600	2,0	82,6

Interessant sind die Resultate im Vergleich mit denjenigen ohne Einkapselung der Elektroden (siehe S. 21), während man dort bei einer Stromstärke von 2,0 Amp. keine Ausbeute erhält, kommen wir hier bis auf 80 %. Bei der grossen „Löslichkeit" des Kadmiums in Chlorkadmium bei 600 ° dürfen wir die Abweichung vom Faradayschen Gesetz ebenfalls der Metalldiffusion zur Anode zuschreiben.

Quantitative Elektrolyse im zylinderförmigen Rohre.

Die Trennung von Kathoden- und Anodenraum im zylinderformigen Troge wurde bewirkt, indem die Elektroden in je ein Rohr gesteckt wurden, das unten **U**-formig umgebogen war. Diese tauchten in ein grosseres Zylinderrohr ein. Ein derartiger Apparat ist zum ersten Male im Laboratorium von Ostwald von Lash Miller („Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 20, S. 459 [1892]) zur Messung von geschmolzenen Ketten zur Anwendung gekommen. Die Resultate sind dieselben wie die eben mitgeteilten, nur mit dem Unterschied, dass hier das Ausfrierenlassen des Elektrolyten unterbleiben musste. Ausserdem eignete sich die Versuchsanordnung besser zum Studium der Frage,

ob man bei genügender Trennung des Anoden- von dem Kathodenraum, wie theoretisch zu erwarten, tatsachlich auch von dem Einfluss der Temperatur auf die Stromausbeute unabhängig wird. Dass der Einfluss der Stromstärke eliminiert wird, ist oben schon dargetan worden.

Bleichlorid. Folgende Resultate wurden erhalten:

Temperatur in Grad	Stromstarke in Ampère	Ausbeute	Prozent
560	0,7	99,32 99,12	99,22
560	1,0	99,52 99,38	99,45

Kadmiumchlorid. Folgende Resultate wurden erhalten:

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
620	1,5	83,42 84,51	83,97
620	2,0	86,23 87,15	86,69

Silberchlorid. Dieses Salz in den Kreis der Stromausbeuteversuche und der quantitativen Elektrolyse zu ziehen, war deshalb bis jetzt schwer moglich, weil sich das Silber aus geschmolzenem Chlorsilber dendritenförmig abscheidet und sich dann zu feinen Flitterchen im Elektrolyten suspendiert und nicht zur Wägung gelangen kann. Dieser Übelstand konnte in der hier benutzten Versuchsanordnung umgangen werden, weil dieselbe (Porzellan) auch für sehr hohe Temperaturen brauchbar ist. Demgemäss wurde der Ausbringungsversuch aus geschmolzenem Chlorsilber bei so hoher Temperatur (1050°) vorgenommen, dass das Silber sich als geschmolzener Regulus abschied. Der Versuch ergab die Eigentümlichkeit, dass das ausgebrachte Silber mehr betrug als dem Faradayschen Gesetz entspricht. Gleichzeitig war aber auch in der Anodenkapsel (neben Chlor) etwas Silber ausgeschieden. Es stehen diese Unregelmassigkeiten vermutlich damit im Zusammenhang, dass das Chlorsilber bei diesen Temperaturen von der Porzellanmasse sehr heftig, unter Reduktion zu metallischem Silber, angegriffen wird. Subtrahiert man das im Anodenraum abgeschiedene Silber von dem im Kathodenraum, so ist die Stromausbeute immer noch über 100 %. Dies rührt daher, dass das im Anodenraum zurückbleibende Silber nur den Rest darstellt, der dort nicht vom Chlor verzehrt worden ist.

Einfluss der Temperatur. Im weiteren wurde nun noch in dem Zylinderapparat eine Versuchsreihe durchgeführt, die den Zweck

hatte, nachzuweisen, dass bei Einkapselung der Elektroden die Ausbeute nur in ganz unerheblicher Weise von der Temperatur abhängig ist Zur Verwendung gelangte Chlorblei.

Stromstärke 1,0 Amp. Dauer der Elektrolyse 40 Minuten.

Temperatur in Grad	Ausbeute in Prozent
560	99,45
600	99,25
700	98,45
800	97,76
860	96,84

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Kurventafel (Fig. 21) zugleich mit denen unter gleichen Bedingungen und Stromstärke, aber ohne Einkapselung erhaltenen zusammengestellt.

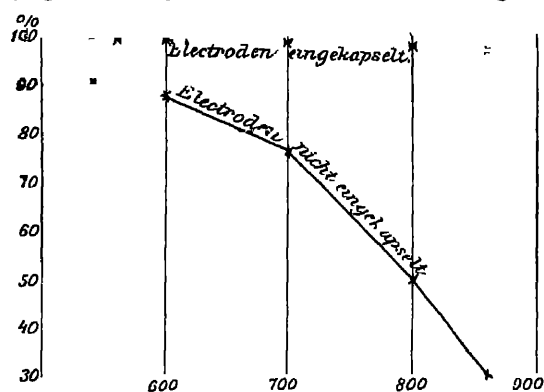
Fig 21 Bleichlorid, Einfluss der Temperatur

Die beiden Kurven zeigen einen recht erheblichen Unterschied. Die Ausbeute ändert sich bei Einkapselung der Elektroden mit steigender Temperatur nur wenig. Der Reststrom verschwindet noch bei hohen Temperaturen, nur die einfache Bleidiffusion nach aussen kommt bei der Ausbeute in Betracht.

Geschmolzene Lösungen.

Mit Hilfe der beschriebenen Vorrichtungen zur quantitativen Elektrolyse geschmolzener Salze konnte nun auch der Nachweis erbracht werden, dass die Ausbringung von geschmolzenem Metall aus geschmolzenen Lösungen ebenfalls dem Faradayschen Gesetze gemäss geleitet werden kann. Zu diesem Zwecke wurde in eine äquivalent molekulare Mischung von geschmolzenem *LiCl*, *NaCl*, *KCl* Chlorblei eingetragen. Die so gewonnene Bleilösung wurde bei 680° mit 1,5 Amp. im **V**-Rohre mit Einkapselung elektrolysiert; die Stromausbeute ergab sich zu 98,33 %. Der Regulus war reines Blei und enthielt kein Alkalimetall eingeschlossen.

Anwendung von Tondiaphragmen.

Wenn es auch durch die Einkapselung beider Elektroden gelingt, den Reststrom bei der Elektrolyse zu verringern, so besitzt

diese Anordnung doch den Nachteil, dass man mit viel hoher gespannten Strömen arbeiten muss; der Widerstand des Bades ist zu gross. Dies wird bei Anwendung von Tondiaphragmen beseitigt. Folgendes ist die hierbei verwendete Versuchsanordnung: In einen Porzellanbecher von 8 cm Durchmesser und 14 cm Höhe wurden zwei Tonzellen von 1 cm Durchmesser und 10 cm Höhe gesteckt. Als Lösungsmittel kam eine äquimolekulare Mischung von $NaCl$ und KCl, Schmelzpunkt 670°, zur Verwendung. Der Becher mit der Schmelze wurde in einem Fletscherofen erhitzt. Sobald das Lösungsmittel geschmolzen war, wurde $PbCl_2$ eingegeben; dieses löste sich klar und homogen in der Schmelze auf. Hierauf wurden die beiden Tonzellen eingesetzt und mit der flüssigen Schmelze gefüllt, aber so, dass der obere Rand der Zellen über das Niveau der Schmelze hinausragte. In jede der beiden Zellen kam eine Elektrode, und zwar tauchten beide bis auf den Zellboden in die Flüssigkeit ein. Der Strom musste auf diese Weise durch die Tonwandungen hindurch, d. h. diese dienten als Diaphragma.

Der Widerstand des Bades ist nun bedeutend geringer, als bei eingekapselten Elektroden, und doch erhält man hier eine Stromausbeute, die derjenigen bei Einkapselung der Elektroden nicht nachsteht, wie die folgenden Resultate zeigen:

Temperatur in Grad	Stromstärke in Ampère	Ausbeute	Prozent
640	1,5	99,15 99,02	99,09
700	1,5	98,54 98,32	98,43

Der Fehlbetrag bis 100 % entspricht auch hier dem Diffusionsverlust an Blei nach aussen bei den entsprechenden Temperaturen.

B. Vorgänge an der Anode.

Nachdem die Störungen bei der elektrolytischen Abscheidung von Chlor aus geschmolzenem Bleichlorid von R. Lorenz und G. Auerbach festgelegt worden waren (siehe S. 81), konnte man auch bezüglich des anodischen Vorganges prüfen, welche Resultate erhalten werden, wenn diese Störungen vermieden werden. Es wurde derselbe „Kapselapparat" angewendet, der auch zur Vermeidung der Störungen an der Kathode diente (siehe S. 93). Der Unterschied bestand nur darin, dass, wie bei den früheren Versuchen für die Störungen an der Anode (siehe S. 81), das V-Rohr lange Schenkel hatte.

Sein Durchmesser betrug 25 mm. Die Kapselröhren mussten vollständig im V-Rohr verborgen werden, weil ja beide Schenkel

durch Gummipfropfen geschlossen werden mussten. Es kamen mehrere Versuchsreihen zur Ausfuhrung, bei denen jedesmal eine kleine Abänderung angebracht wurde Uber die Art der Ausführung derselben siehe S. 82.

I Versuchsreihe.

Beide Elektroden eingekapselt $J = 1$ Amp., $T = 540^0$

Vor dem Auffangen des Chlors 10 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
10 25	Beginn des Versuches Ende „ „	I	82,6
26 41	Beginn „ „ Ende „ „	II	85,7
42 57	Beginn „ „ Ende „ „	III	94,0
58 73	Beginn „ „ Ende „ „	IV	95,1
74 89	Beginn „ „ Ende „ „	V	93,5
90 105	Beginn „ „ Ende „ „	VI	94,2
106 121	Beginn „ „ Ende „ „	VII	94,1
122 137	Beginn „ „ Ende „ „	VIII	94,7

Wenn auch die Stromausbeute von Anfang an steigt, kommt man auf diese Weise, wie ersichtlich, nicht zu dem gewunschten Resultate. Dies dürfte in diesem Falle seine Ursache darin haben, dass nicht alle Luft aus dem Apparat verdrängt war, da wegen der vielen Rohren das Chlor nur schwer überall hin gelangen kann.

Da bei der Einkapselung der Kathode allein die Ausbeute an Metall schon fast quantitativ ist (siehe S. 94), wurde versucht, nur die Kathode einzukapseln, weil bei dieser Versuchsanordnung die Luft vollständig verdrängt werden kann (II. Versuchsreihe).

Die Ausbeute ist bei dieser Versuchsreihe etwas gestiegen. Der theoretische Wert ist aber noch nicht mit Sicherheit erreicht. Der noch bleibende Verlust an Chlor durfte von der Löslichkeit des Chlors in der Schmelze herrühren, welche bei dieser Versuchsanordnung ein im Verhaltnis zur abgeschiedenen Chlormenge grösseres Volum darstellt. Es wurde daher in der dritten Versuchsreihe die Anode auch wieder eingekapselt, jedoch mit der Abänderung dass die Kapselröhren nur so lang waren, dass sie gerade über die

II Versuchsreihe

Kathode eingekapselt. $J = 1$ Amp, $T = 540^0$
Vor dem Auffangen 15 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
15	Beginn des Versuches	I	90,5
30	Ende " "		
31	Beginn " "	II	95,2
46	Ende " "		
47	Beginn " "	III	100,1
62	Ende " "		
63	Beginn " "	IV	95,9
78	Ende " "		
79	Beginn " "	V	96,1
94	Ende " "		
95	Beginn " "	VI	95,3
110	Ende " "		
111	Beginn " "	VII	97,0
126	Ende " "		
127	Beginn " "	VIII	96,6
142	Ende " "		

Flüssigkeit herausragten. Die Luft konnte auf diese Weise gut verdrängt werden, ausserdem ist der Verlust durch Loslichkeit des Chlors vermindert, da hierzu jetzt nur eine kleinere Menge $PbCl_2$ zur Verfügung steht.

III. Versuchsreihe.

Beide Elektroden eingekapselt, die Anode mit kurzen Röhrchen
$J = 1$ Amp., $T = 540^0$.
Vor dem Auffangen 15 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
15	Beginn des Versuches	I	93,8
30	Ende " "		
31	Beginn " "	II	96,4
46	Ende " "		
47	Beginn " "	III	96,2
62	Ende " "		

Auch in dieser Versuchsreihe ist die theoretische Ausbeute nicht erreicht. Bei einer vierten Versuchsreihe kam nun als elektrolytischer Trog ein **V**-Rohr von gewöhnlichem Durchmesser mit langen Schenkeln zur Verwendung. Auf diese Weise ist weniger geschmolzene Masse vorhanden, es kann sich infolgedessen auch weniger Chlor lösen. Nur die Kathode wurde eingekapselt. Im

übrigen wurde bei den letzten beiden Versuchen der folgenden Reihe der ganze Inhalt der Retorten auf einmal titriert, wodurch eine grössere Genauigkeit erzielt werden kann

IV. Versuchsreihe

Enges Rohr, Kathode eingekapselt. $J = 1$ Amp, $T = 540^0$
Vor dem Auffangen 15 Minuten elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Chlorausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
15	Beginn des Versuches	I	91,8
30	Ende „ „		
31	Beginn „ „	II	94,5
46	Ende „ „		
47	Beginn „ „	III	96,3
62	Ende „ „		
63	Beginn „ „	IV	95,8
78	Ende „ „		

Hier wurde unterbrochen, dann wieder vor dem Auffangen 10 Minuten lang elektrolysiert.

Zeit in Minuten			Stromausbeute in Prozent
0	Beginn der Elektrolyse		
10	Beginn des Versuches	V	98,2
25	Ende „ „		
26	Beginn „ „	VI	99,3
41	Ende „ „		
42	Beginn „ „	VII	99,1
57	Ende „ „		

Bei den letzten Versuchen ist endlich die richtige Ausbeute erreicht. Der Fehlbetrag an 100 % ist nicht aufgeklärt. Jedenfalls ist durch die vorliegenden Versuche das Faradaysche Gesetz für die Anode bei einem geschmolzenen Salze zum ersten Male bestätigt.

14. Der Nachweis des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse des Glases und des Bergkristalles.

Glas. Die quantitative Elektrolyse des Glases bei 300 ° C. zwischen zwei Quecksilberelektroden, bezw. einer Anode von Natriumamalgam (1/2 bis 1 %) wurde von Warburg („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 21, S. 622 [1884]) durchgeführt (siehe auch Teil I· „Glas"). Bei den Versuchen wurde die Glaszelle (siehe Teil I, S. 191) mit einem passenden Galvanometer und einem Poggendorffschen Silbervoltameter (bei einigen Versuchen einem Kupfervoltameter) in den Kreis von 30 Bunsenelementen

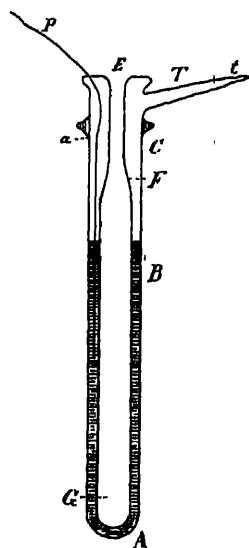
eingeschaltet. Das Natriumamalgam war, um es vor Oxydation zu schützen, mit einer Paraffinschicht bedeckt. Zunächst wurde die Frage geprüft, ob durch die Elektrolyse das Gewicht des Glases sich ändert. Zu diesem Zwecke wurden zuerst Glasröhren in das mit Paraffin bedeckte Natriumamalgam eingetaucht. Mehrere, etwa 12 g schwere Röhren zeigten nach mehrstundigem Erhitzen auf 300° C. eine Gewichtsabnahme von 1 mg. Es wurde nun durch fünf Röhren mit Natriumamalgam, als Anode, der Strom hindurchgeleitet und folgende Resultate erhalten.

Glas Nr	Dauer des Versuches Stunden	Ausgeschiedene Kupfermenge Milligramm	Gewichtsabnahme des Glases Milligramm
1	1	67	3,1
2	8	676	1,5
3	6	425	4,7
4	6½	481	6,6
5	4	281	4,8

Hieraus kann man schliessen, dass eine Gewichtsänderung des Glases durch die Elektrolyse nicht eintritt. Die der Elektrolyse unterworfenen Gläser bleiben vollkommen klar und zeigen auch an der Oberfläche keine Spur von Korrosion, wenn das die Kathode bildende innere Quecksilber ebenfalls von einer Paraffinschicht bedeckt war. Das kathodische Quecksilber zeigte nach dem Versuch einen starken Natriumgehalt, die Elektrolyse verläuft also so, dass an der Anode Natrium in das Glas hineinwandert, an der Kathode es aber ausgegeben wird. Ist dies der Fall, so muss das Glasgefäss samt seinem Inhalte eine Gewichtszunahme während der Elektrolyse erleiden, die dem ausgeschiedenen Silber im Voltameter äquivalent ist. Zu diesen Versuchen wurde nebenstehender Apparat (Fig. 22) benutzt.

Fig. 22

An das, der Elektrolyse zu unterwerfende dünnwandige Glasrohr AB ist ein dickwandigeres BC angeschmolzen und dieses in das Glas EFG eingeschmolzen, das aus einem engeren Teile EF und einem weiteren Teile FG besteht. Der Raum zwischen FG und AB ist zum Teil mit dem kathodischen Quecksilber gefüllt, das durch den Ansatz T eingeführt wird. Der Strom wird durch den eingeschmolzenen Platindraht P zugeleitet. T wird an der Queck-

silberluftpumpe angesetzt, der Apparat im Vakuum ausgekocht und, nachdem trockene Luft bis zu $^1/_2$ Atmosphäre Druck eingelassen ist, bei *t* abgeschmolzen. Mittels der Ansätze *a* und der Fadenschlinge wird der Apparat gewogen. Hierdurch ist erreicht, dass, bei möglichst geringer Zerbrechlichkeit, ein möglichst dünnwandiges Glas untersucht werden konnte. Die Dicke des elektrolysierten Glases betrug 0,28 mm.

Folgende Versuchsreihe wurde erhalten:

Apparat	I	II	III
Dauer des Versuches .	4 St.	6 St. 17 Min.	5 St. 44 Min.
Temperatur C. ⁰ .	288,8	287,3	292
Gewichtszunahme des Silbercoulombmeters (in Gramm) .	2,2907	2,4274	2,1741
Gewichtszunahme des Glasapparates	0,4846	0,5157	0,4623
Gewichtszunahme des Glasapparates (berechnet) . .	0,4892	0,5184	0,4643

Das kathodische Quecksilber nahm bei diesen Versuchen so viel Natrium auf, dass das Amalgam beim Abkühlen erstarrte. Eine Analyse des Amalgams wurde ausgeführt, die Zahlen ergaben, dass fast reines Natriumamalgam entstanden war. Die im Glase leitende Substanz ist, nach Warburg, wesentlich Natriumsilikat. Die Eigenschaften des elektrolysierten Glases waren in keiner Weise verändert. Selbst Dünnschliffe ergaben vollkommene Homogenität in Gläsern, in denen $^6/_7$ des im Glase ursprünglich vorhandenen Natriums durch neues Natrium ersetzt worden waren.

Quarz (Bergkristall). Nachdem E. Warburg und F. Tegetmeier („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 32, S. 447 [1887]) zuerst gefunden hatten, dass eine senkrecht zur Hauptachse geschnittene Platte aus Bergkristall, deren Endflächen durch Belegungen von Gold oder Graphit leitend gemacht sind, unter längerer Einwirkung einer nach der Hauptachse gerichteten grossen E. M K bei etwa 230⁰ eine permanente Veränderung erleidet, indem die Platte ihr Leitvermögen in dieser Richtung bis auf einen kleinen Rest einbüsst, richteten sie im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 35, S. 455 [1888]) ihre Aufmerksamkeit darauf, ob diese Veränderung elektrolytischen Ursprunges ist. Die Einbusse des Leitvermögens würde sich hiernach durch Ausbildung einer schlecht leitenden Schicht erklären. Bei den Versuchen wandten sie als Belegung auf der Anodenseite Natriumamalgam an. Auf die an der Kathodenseite mit Gold belegte Platte wurde ein abgeschliffener Glaszylinder gestellt und in diesen Natriumamalgam gefüllt, welches

mit Paraffin bedeckt war. Als der Strom in der Richtung von Natriumamalgam zum Goldblatt geleitet wurde, zeigte sich in der Tat, dass die Abnahme der Stromstärke, mithin die Bildung der schlecht leitenden Schicht fortfiel. Es konnte so bei einer Potentialdifferenz von einigen hundert Volt per Millimeter beliebig lange ein Strom durch den Quarz in der Richtung der Hauptachse geschickt werden, welcher 1 bis 2 mg Silber in der Stunde ausschied. Wurde statt des Natriumamalgams Quecksilber angewendet, so trat die permanente Anderung wie früher ein. Auch bei Anwendung von Kaliumamalgam als Anode nahm die Stromstarke fortwahrend, wenn auch langsamer, ab. Es wurde nun mit Natriumamalgam als Anode bei etwa 250° drei Tage lang ein Strom durch eine senkrecht zur Achse geschnittene Platte hindurchgeschickt. Nach Ablauf dieser Zeit fanden sich 88 mg Silber im eingeschalteten Silbervoltameter vor. Gleichzeitig konnte die Abscheidung von Natrium nachgewiesen werden, so dass durch die elektrolytische Leitung Natrium durch den Quarz in der Richtung der kristallographischen Hauptachse durchgewandert war. Bei Anwendung von Kaliumamalgam als Anode nahm der Strom in 40 Stunden auf den hundertsten Teil seines Anfangswertes ab, es waren nur 2 mg Silber abgeschieden, Kalium konnte an der Kathodenseite auch spektralanalytisch nicht nachgewiesen werden. Die folgende Tabelle enthält die Resultate einiger in einem eigens konstruierten Apparat ausgeführten Messungen mit Natriumamalgam.

Nr.	Dauer des Versuches in Stunden	Dicke der Platte in Millimeter	Gewicht der Platte in Gramm	Gewichtsabnahme der Platte	*Ag* in Gramm	*Na* gefunden in Gramm	*Na* berechnet in Gramm	Differenz in Gramm	Differenz in Prozent
1	64	2,00	4,7497	0,0023	0,0777	0,0174	0,0166	+ 0,0008	+ 4,6
2	48	1,90	4,9705	0,0009	0,0807	0,0177	0,0172	+ 0,0005	+ 2,8
3	65	1,55	3,6448	0,0012	0,1103	0,0257	0,0235	+ 0,0022	+ 8,5
4	85	1,50	2,8198	0,0003	0,0856	0,0172	0,0183	— 0,0011	— 6,4
5	229	1,52	4,0542	0,0008	0,2375	0,0517	0,0507	+ 0,0010	+ 1,9

Die Gewichtsabnahme des Quarzes ist sehr klein; sie ist ohne Beziehung zur abgeschiedenen Silbermenge, und rührt nach Warburg und Tegetmeier davon her, dass das Natriumamalgam nicht frei von $NaOH$ war. In der Tat erleidet der Quarz eine sehr bedeutende Gewichtszunahme, wenn er unter Luftzutritt mit Natriumamalgam behandelt wird. Hiernach kann man behaupten, dass der elektrolytische Vorgang das Gewicht des Quarzes unverändert lässt. Das in dem kathodischen Quecksilber gefundene Natrium ist äquivalent

dem ausgeschiedenen Silber. Warburg und Tegetmeier diskutieren des weiteren die Frage, ob das Durchwandern des Natriums auf der Bildung von Rissen und Sprüngen im Kristall beruht, und kommen zu der Ansicht, dass dies nicht der Fall ist. Hiernach kommen sie zu dem Resultat, dass der Bergkristall in der Richtung seiner Hauptachse bei höherer Temperatur elektrolytisch leitet, ungefähr so gut wie gewöhnliche Gläser, und dass bei der Elektrolyse einer senkrecht zur Achse geschnittenen Platte Natrium nach Massgabe des Faradayschen Gesetzes durch die Platte hindurchwandert, während ihr Gewicht ungeändert bleibt. Zur Erklärung dieses Resultates nehmen Warburg und Tegetmeier an, dass das Natrium als Natriumsilikat sich in dem Quarze verbreitet findet, wie ein Salz in seinem Lösungsmittel. Es geht dann die elektrolytische Leitung im Bergkristall genau so vor sich, wie dies Warburg für das Glas dargetan hat (siehe Teil I: „Glas“), nämlich in der Weise, dass die SiO_3-Ionen in der Masse stehen bleiben, während das Natrium in der Richtung des positiven Stromes wandert. Ferner scheint es unmöglich zu sein, bei diesem Vorgang im Quarz Natrium durch Kalium zu substituieren.

F. Tegetmeier („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 41, S. 18 [1890]) setzte die Versuche über die Elektrolyse des Glases und des Bergkristalles fort. Durch eine Reihe von Analysen wurde zunächst die Frage geprüft, ob man eine Lösung von kieselsaurem Natron im Quarz annehmen dürfe, wie dies von Warburg und Tegetmeier (siehe oben) vorausgesetzt wurde. Es ergaben in verschiedenen Quarzsorten sich in der Tat stets derartige Beimengungen. Hierauf wurde die Frage geprüft, ob auch Lithium durch den Quarz elektrolytisch wandern kann. Um dies zu prüfen, wurde als Anode Lithiumamalgam angewendet. Ausserdem wurden Versuche mit Kaliumamalgam als Anode angestellt. Kalium konnte bei diesen Versuchen nicht im kathodischen Quecksilber nachgewiesen werden, Lithium aber konnte ebenso wie Natrium durch Quarz und Glas elektrolytisch hindurchwandern. Bei der Elektrolyse von Glasplatten mit Lithiumamalgam als Anode tritt Lithium für das an der Kathode austretende Natrium in das Glas ein. Wird Natrium elektrolytisch in das Glas eingeführt, so erleiden Aussehen und Eigenschaften des Glases keine Veränderung. Wird aber das im Glase enthaltene Natrium durch Lithium ersetzt, so bildet sich eine Lithiumglasschicht, und diese Veränderung des Glases wird dem Auge sichtbar durch die weisse, schneeartige Farbe des durch Elektrolyse gebildeten Lithiumglases. Das Weiterwandern dieser

Schicht lässt sich verfolgen, und Lithium tritt dann in das kathodische Quecksilber aus, wenn das ganze Glas in Lithiumglas verwandelt ist. Tritt an Stelle von Natrium Lithium in das Glas, so nimmt dementsprechend das Gewicht der Platte um die entsprechende Differenz ab. Um dies durch den Versuch nachzuweisen, wurde eine Platte von Spiegelglas, deren Gewicht vorher genau bestimmt war, angewendet. Das Gewicht der Platte betrug vor dem Versuche 3,1751 g, nach dem Versuche 3,1630 g. Die Gewichtsabnahme betrug mithin 0,0121 g. Entwickelt waren in einem eingeschalteten Wasserstoffcoulombmeter während der Dauer des Versuches 8 ccm Wasserstoff (reduziert), dies entspricht 0,00501 g *Li* und 0,01646 g *Na*. Die Differenz, welche aus dem Glase herausgetreten ist, beträgt 0,01145 g, ein Wert, der fast völlig mit dem Gewichtsunterschiede der Glasplatte vor und nach dem Versuche übereinstimmt. Als Gegenversuch wurde eine ebensolche Glasplatte mit Natriumamalgam elektrolysiert, hierbei ergab sich nur ein Gewichtsverlust von 0,0011 g. Diese minimale Gewichtsabnahme rührt von der Berührung des Glases mit dem Natriumamalgam her.

15. Gültigkeitsbereich und Unveränderlichkeit des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze.

Th. W. Richards, der durch seine Exaktheit bekannte und durch seine Erfahrungen auf dem Gebiete sorgfältigster Atomgewichtsbestimmungen in der Ausführung äusserst genauer Messungen geübte Forscher legte sich in Gemeinschaft mit W. N. Stull („Proceed. of the American Academy of Arts and Science", Bd. 38, S. 409 [1902]; „Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 42, S. 621 [1903]) die Frage vor, ob dem Faradayschen Gesetze auch bei den geschmolzenen Salzen eine absolut strenge Gültigkeit zukäme, was durch die Untersuchungen von R. Lorenz (siehe S. 91) wohl nahe gelegt, aber nicht in diesem strengen Sinne dargetan war. Dies konnte geschehen, nachdem Th. W. Richards gezeigt hatte (Th. W. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, „Proceed. of the American Academy of Arts and Science", Bd. 35, S. 123 [1899]; „Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 32, S. 321 [1900]; Th. W. Richards und G. W. Heimrod, „Proceed. of the American Academy of Arts and Science", Bd. 37, S. 415 [1902]; „Zeitschr. f. physik. Chemie", Bd. 41, S. 302 [1902]), dass dieses Gesetz bei gewöhnlicher Temperatur und in wässeriger Lösung mit einer Genauigkeit des Wertes von 1:20000 des elektrochemischen

Äquivalentes gültig ist, sofern die Elektrolyse von Silber und Kupfer in Betracht kommt

Bei ihren Versuchen über das elektrochemische Äquivalent im Schmelzflusse wendeten Richards und Stull ein einzelnes Metall, Silber, in zwei aufeinander folgenden, stark voneinander abweichenden Zersetzungszellen zur Abscheidung durch denselben Strom an. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, dass alle denkbaren Nebenreaktionen möglichst eliminiert oder ausgeschlossen waren. Die eine der beiden Zersetzungszellen bestand aus dem von Richards und Heimrod (l. c.) angegebenen porösen Zellcoulombmeter, welches, wie sie gezeigt hatten, übereinstimmende und genaue Resultate liefert. Die andere Zelle war ein genau entsprechend angeordneter Apparat, der mit einer Lösung von Silbernitrat in geschmolzenem Kalium-Natriumnitrat gefüllt war. Sie wurde bei etwa 250° konstant gehalten. Die Mischung von Nitraten hat einen doppelten Vorzug gegenüber reinem Silbernitrat, als Elektrolyten Einerseits vermindert die verhältnismässig geringe Konzentration des Silbers die Gefahr zufälliger Reduktionen, anderseits ermöglicht das fremde Lösungsmittel die Bestimmung des Betrages von Mutterlauge, der in den abgeschiedenen Kristallen von Silber eingeschlossen ist. Die Lösungstension der Alkalimetalle ist so gross, dass eine Abscheidung derselben in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat vollständig verhindert wird. Obgleich alle drei Nitrate im Zustande grosser Reinheit dargestellt worden waren, zeigte es sich doch als sehr schwierig, die geschmolzene Lösung frei von geringen Mengen fein verteilten Silbers zu erhalten. Um diese hieraus sich ergebende Schwierigkeit zu beseitigen, wurde die geschmolzene Mischung vermöge ihrer eigenen Schwere durch eine Asbestschicht in einem Goochschen Tiegel filtriert, wobei der ganze Apparat in einem Luftbade auf 250° erhitzt wurde Auf diese Weise wurde eine klare, durchsichtige Schmelze erhalten, die unmittelbar zur Elektrolyse verwendet wurde. Hierbei wurde sie mit einer passend eingerichteten Alkohollampe auf der erforderlichen Temperatur erhalten. Nach Ablauf der jeweils erforderlichen Reaktionszeit wurde der Strom von 0,2 Amp. unterbrochen, die zwei porösen Tonzellen entfernt und die beiden Elektrolyte dekantiert. Jeder Kathodentiegel wurde gründlich abgespült und 15 bis 18 Stunden in Wasser stehend erhalten. Hierauf folgten zwei weitere Waschungen mit Wasser, zwei mit Alkohol und dann eine gründliche Trocknung bei 160°. In den Fällen, wo eine Spur von metallischem Silber in der dekantierten Flüssigkeit gefunden wurde,

wurde dieselbe sorgfältig in einem Goochschen Tiegel gesammelt, gut gewaschen und gewogen. Da alle aus den Lösungen abgeschiedenen Kristalle etwas eingeschlossene Mutterlauge in unzulänglichen Hohlräumen versteckt enthalten, wurde das aus der Schmelze abgeschiedene Silber auf die Anwesenheit von Kalium und Natriumnitrat untersucht und eine entsprechende Korrektur an den Resultaten angebracht. Die vorläufigen Versuche ergaben schon ein Resultat von im Mittel 1 : 10000 des Silbergewichtes. Die definitiven Versuche wurden in einem Dunkelzimmer durchgeführt und jeder Staub sorgfältig ausgeschlossen. Die Korrekturen wurden noch sorgfältiger bestimmt und alle Wägungen nach der Substitutionsmethode an einer genauen Wage mit geeichten Gewichten vorgenommen und überhaupt alle bei Atomgewichtsbestimmung erforderlichen Vorsichten angewendet. Die definitiven Resultate sind folgende.

Silber, abgeschieden bei 260°		Silber, abgeschieden bei 20°	Differenz	
beobachtet	korrigiert	korrigiert	Milligramm	Prozent
1,14958 g	1,14919 g	1,14416 g	0,03	0,030
1,12264 „	1,12195 „	1,12185 „	0,10	0,009
1,10242 „	1,10200 „	1,10198 „	0,02	0,002
				Mittel 0,005 %

Die grösste Differenz ist 0,1 mg, was den Versuchsfehlern entspricht, die mittlere Differenz ist 1 . 20000.

Hiernach ist das Faradaysche Gesetz auch bei geschmolzenen Salzen ein vollständig streng gültiges Naturgesetz.

16. Elektrolyse von Gemischen: Fraktionierte Elektrolyse geschmolzener Salze.

Aus Mischungen geschmolzener Salze lassen sich verschiedene Schwermetalle durch fraktionierte Elektrolyse der Reihe nach gewinnen, wie R. Lorenz („Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 10, S. 78 [1895]; „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 2, S. 318 [1895]) zuerst gezeigt hat.

Trennung von Blei und Zink durch fraktionierte Elektrolyse der geschmolzenen Chloride.

In einem V-förmigen Röhrchen wurde Chlorzink eingeschmolzen, hierauf Bleichlorid zugefügt. Nachdem der Entwässerungsprozess über der Gasflamme beendet war, wurde der Strom geschlossen. Erneutes Schäumen an den Elektroden deutet darauf, dass der Elektrolyt noch nicht wasserfrei war. Die Gasentwicklung lässt bald nach und die Metallabscheidung beginnt. Nach 40 Minuten, während

welcher die Stromstärke 0,5 Amp. betragen hatte, wurde die Elektrolyse abgebrochen, der Elektrolyt in ein anderes Röhrchen ubergegossen und der Regulus gewonnen.

Fraktion 1. Der Regulus wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und analysiert. Er enthielt 97,35 % Blei, 1,30 % Zink, und ausserdem 1,35 % Kadmium, welche offenbar durch eine Verunreinigung der Materialien hineingeraten waren.

Fraktion 2. Das Übergegossene wurde abermals elektrolysiert. Die Stromstärke betrug während 10 Minuten 2 Amp., während weiterer 25 Minuten 3 Amp. Der Elektrolyt wurde dann abermals in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der Regulus enthielt 84,54 % Zink, 14,71 % Blei, 0,62 % Kadmium.

Fraktion 3. Das Übergegossene wurde weiter elektrolysiert. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der Regulus enthielt 1,30 % Blei, 96,15 % Zink und 2,55 % Kadmium. Das Kadmium hat wieder zugenommen, es scheint also unregelmässig auszufallen. Hingegen ist die Zunahme des Zinks bereits beträchtlich, das Blei ist aber fast vollig ausgefällt.

Fraktion 4. Der übergegossene Elektrolyt enthält, wie aus der vorstehenden Analyse ersichtlich, jedenfalls nicht mehr viel Blei und besteht vielleicht jetzt schon aus reinem Chlorzink. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 2 Amp. Der Regulus enthielt 1,23 % Blei, 97,30 % Zink und 1,37 % Kadmium. Der Elektrolyt war also immer noch blei- und kadmiumhaltig gewesen.

Fraktion 5. Dauer des Stromschlusses 40 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der erhaltene Regulus ist reines Zink. Es gelang nicht, in demselben fremde Metalle nachzuweisen. Bemerkenswert ist, dass mit dem Blei gleichzeitig auch das Kadmium verschwunden war. Der Elektrolyt ist jetzt reines Chlorzink, die folgende

Fraktion 6 ergab daher ebenfalls bei der Elektrolyse einen Regulus von reinem Zink. Dauer der Elektrolyse 30 Minuten. Stromstärke 4 Amp.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

	Ampèreminuten vom Beginn der Elektrolyse an gerechnet	Regulus		
		Pb	*Cd*	*Zn*
Fraktion 1	20	97,34	1,35	1,30
„ 2	115	14,71	0,62	84,54
„ 3	175	1,30	2,55	96,15
„ 4	215	1,23	1,37	97,30
„ 5	335	0,00	0,00	100,0
„ 6	455	0,00	0,00	100,0

Hiernach sind die folgenden Kurven gezeichnet (Fig. 23).

Wie man sieht, gelingt es auf diese Weise, völlig reines Chlorzink darzustellen, welches bei der Elektrolyse reines Zink liefern muss. Der Aufstieg der Zinkkurve, sowie der Abfall der Bleikurve hängen ohne Zweifel mit der Klemmenspannung zusammen, auf die jedoch bei diesen Versuchen kein Augenmerk gerichtet wurde. Das so erhaltene Zink besitzt die augenfälligen Eigenschaften des reinen Zinks. Es erstarrt zu einer prachtvoll silberweissen Kugel von leb-

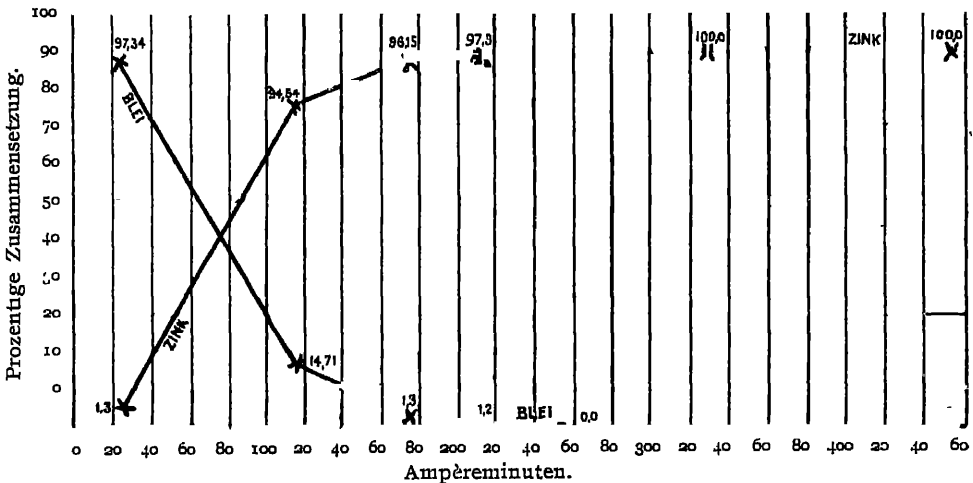



Fig. 23 Fraktionierte Trennung von Blei und Zink

haftem Glanze, die Oberfläche derselben zu wohlgeordneten sechsseitigen Tafeln (siehe Teil I, S. 136, „Zink").

Trennung von Blei, Silber und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride.

In dem V-Rohre wurde Chlorzink eingeschmolzen. Nachdem es hierin entwässert war, wurde Chlorblei hinzugefügt, das bei seiner Auflösung eine abermalige weitere Entwässerung des Chlorzinks hervorruft. Nachdem dieselbe vorüber ist, wurde Chlorsilber hinzugefügt, dasselbe löst sich leicht und glatt in dem Schmelzflusse auf.

Fraktion 1. Es wurde jetzt der Strom geschlossen. Unter gleichzeitigem Schäumen an beiden Elektroden scheidet sich an der Kathode ein schwammförmiges kristallisiertes Metall ab. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten. Stromstärke 0,25 Amp. Das Metall lässt sich mit der Elektrode aus dem Elektrolyten herausziehen und von derselben abstreifen.

Das Metall stellte nach dem Waschen mit Wasser eine ungeschmolzene, weisslich metallglänzende Masse vor. Die Menge derselben war sehr gering und die Analyse daher schwierig durchzuführen. Das Produkt enthielt Chlorsilber, wohl durch mechanischen Einschluss in den Silberdendriten, und zwar 19,4 %, ferner enthielt es 60,6 % metallisches Silber, 7,5 % Zink und etwas Blei Zieht man hieraus die Summe = 87,5 %, so würde ein Rest 12,5 % verbleiben, von dem ein Teil auf das Blei zu rechnen ist, ein anderer auf Verunreinigungen, die von dem Abstreifen der Elektrode herrühren, und ein dritter endlich wahrscheinlich einem Verluste bei der Bestimmung des vorhandenen Chlorsilbers entspricht.

Fraktion 2. Nachdem die Elektrode wieder eingesenkt worden war, wurde die Elektrolyse fortgesetzt. Dauer derselben 10 Minuten. Stromstärke 0,25 Amp Der Entwässerungsprozess des Elektrolyten ist noch nicht beendet, gleichzeitig scheidet sich abermals schwammförmiges Metall an der Kathode ab. Dasselbe wurde abermals durch Herausnahme und Abstreifen der Elektrode entfernt. Diese Analyse war wiederum wegen der geringen Menge sehr erschwert. Es ergab sich 80,5 % metallisches Silber, 7,0 % Zink, 2,35 % Chlorsilber, 8,12 % Blei. Der Chlorsilbergehalt dieser Fraktion ist entschieden geringer geworden, dafür der Gehalt an metallischem Silber grösser. Der Gehalt an Zink und Blei scheint gleich geblieben zu sein. Es ist sehr bemerkenswert, dass diese Fraktionen so viel Zink enthalten

Fraktion 3. Die Kathode wurde abermals eingesenkt. Bei Stromschluss zeigte sich der Elektrolyt immer noch nicht ganz entwässert, die Gasentwicklung erreicht jedoch während dieser Fraktion ihr Ende. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten; Stromstärke 0,25 Amp. Das ausgeschiedene Metall nimmt an der Kathode jetzt die Form kristallinischer baumförmiger Aggregate an und haftet gut an derselben. Die Kathode wurde herausgehoben und der geringe Niederschlag nach dem Waschen analysiert. Es wurde gefunden 80 % Silber, etwa 14 % Zink, ferner Blei und noch etwas Chlorsilber, dessen Menge fast endgültig verschwunden ist.

Fraktion 4. Nachdem die Kathode wieder eingesenkt worden war, zeigte sich nach Stromschluss eine schwache Gasentwicklung an derselben, die bald wieder verschwand. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten. Stromstärke 0,5 Amp. Das sich bei Stromschluss abscheidende Metall ist jetzt halbflüssig-halbkristallinisch und fühlt sich, mit der Elektrode umgerührt, wie ein zähes Amalgam an. Erwärmt man den Elektrolyten stärker, so wird es völlig flüssig und erstarrt jedoch wieder halbflüssig bei geringer Abkühlung.

Es gelang mittels der Kathode, den erstarrten Regulus aus dem geschmolzenen Bade herauszuholen. Er enthielt 0,56 % Chlorsilber, 0,97 % Silber, 97,63 % Blei und 0,60 % Zink. Bemerkenswert ist, dass der Elektrolyt hiernach schon fast entsilbert ist und dass gleichzeitig die Abscheidung von Zink in starker Weise nachgelassen hat, während gleichzeitig die normale Abscheidung von Blei begonnen hat.

Fraktion 5 Die Kathode wurde wiederum eingesenkt. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 0,75 Amp. Es scheidet sich abermals ein halbflüssiges Amalgam ab. Bei Wegnahme der Flamme erstarrt es unter dem noch flussigen Elektrolyten Es gelang abermals, es mittels der Kathode herauszuholen. Hier bildet es dann einen wohlgeflossenen und erstarrten Metallregulus. Er enthielt 96,96 % Blei, 0,49 % Silber und 2,5 % Zink.

Fraktion 6. Die Elektrolyse wurde nunmehr während 20 Minuten mit 1 Amp. und während weiterer 20 Minuten mit 2,5 Amp. fortgesetzt. Das Metall scheidet sich jetzt bereits als wohlgeschmolzener Regulus ab. Es gelang abermals, denselben erstarren zu lassen und mit der Kathode herauszunehmen. Er enthielt 49,00 % Zink, 50,75 % Blei und 0,40 % Silber. Bemerkenswert ist, dass er immer noch silberhaltig ist, während die Zinkausbringung schon im vollen Gange ist. Doch rührt der Silbergehalt ohne Zweifel aus den Anfangsstadien dieser langen Fraktionsepoche her und ebenso der hohe Zinkgehalt von dem Endstadium. Es war bei der Beobachtung des Fortganges der Elektrolyse deutlich zu erkennen, dass die Bleiabscheidung im wesentlichen beendet war, während gleichzeitig die Zunahme der Zinkabscheidung sichtbar wurde. Man konnte namentlich gegen Ende der Operation sehen, wie die herabfallenden Metalltropfen eine verschiedene Beschaffenheit mit dem im Sumpfe vorhandenen Metall zeigten und sich in diesem allmählich auflösten.

Fraktion 7. Dauer des Stromschlusses 25 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der Regulus liess sich mit der Kathode entfernen. Er enthielt 2,51 % Blei und 98,01 % Zink. Letztere Bestimmung ist etwas zu hoch ausgefallen. Silber konnte nicht nachgewiesen werden. Während der Elektrolyt also noch bleihaltig gewesen war, war er doch schon entsilbert.

Fraktion 8 Dauer des Stromschlusses 40 Minuten. Stromstärke 8 Amp. Es gelang nicht, den Regulus zu entfernen, der Elektrolyt wurde in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der

Regulus hatte bereits äusserlich das charakteristische und unverkennbare Aussehen des reinen Zinks. In der Tat konnten fremde Metalle in demselben nicht nachgewiesen werden.

Fraktion 9. Während der Dauer von 25 Minuten betrug die Stromstärke 2 Amp., während weiterer 20 Minuten 2,5 Amp. Der Regulus bestand aus reinem Zink.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

	Ampèreminuten vom Beginn ab	Regulus			
		Ag	*Pb*	*Zn*	(*AgCl*)
Fraktion 1	2,5	60,6	ca. 8,0	7,5	19,4
„ 2	5,0	80,5	8,15	7,0	2,35
„ 3	7,5	80,0	ca 5,0	14,0	Spur
„ 4	12,5	0,97	97,63	0,60	0,56
„ 5	27,5	0,49	96,96	2,5	—
„ 6	97,5	0,40	50,57	49,00	—
„ 7	172,5	0,00	2,51	98,01	—
„ 8	290,5	0,00	0,00	100,0	—
„ 9	390,5	0,00	0,00	100,0	—

Fig. 24 ist hiernach gezeichnet.

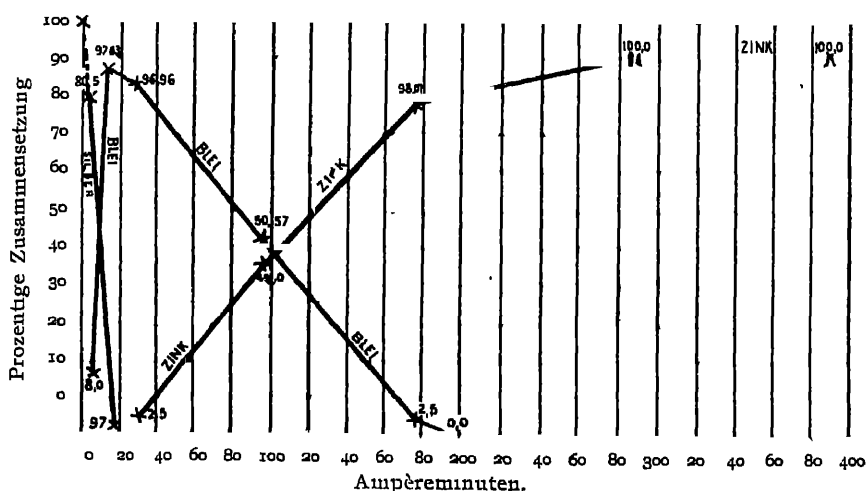



Fig 24. Fraktionierte Trennung von Blei, Silber und Zink.

Das Resultat dieses Versuches ist zunächst, dass sich geschmolzenes Chlorzink, das sowohl Chlorblei als auch Chlorsilber enthalt, elektrolytisch sowohl entbleien als auch entsilbern lässt, und zwar so vollständig, dass es nachher reines Zink liefert. Bei den eingehaltenen Bedingungen ist allerdings die Entsilberung von der Entbleiung nicht zu trennen gewesen, beide Metalle fallen mehr oder minder gleichzeitig aus, wenn auch die

ersten Fraktionen silberreicher und bleiärmer sind. Merkwurdig ist, dass in den ersten Fraktionen zunächst das Zink mit dem Silber vor oder gleichzeitig mit dem Blei ausfallt, dass dies Metall dann wahrend der eigentlichen Bleifallung (Fraktion 4) wieder verschwindet, um dann, wenn die Bleifallung abnimmt, wieder aufzutauchen, bis schliesslich der ganze Vorgang in die Zinkfallung allmahlich übergeht.

Trennung von Silber und Zink durch fraktionierte elektrolytische Fallung ihrer geschmolzenen Chloride bei Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Blei.

In dem V-Röhrchen wurde Chlorzink bis zur Entwässerung eingeschmolzen, hierauf Chlorsilber zugefugt, das sich leicht darin auflöst, und schliesslich ein Stück metallisches Blei. Das Blei schmolz und sammelte sich im Sumpfe des Röhrchens an. Es ist eine Reaktion zwischen dem geschmolzenen Metall und dem Elektrolyten (Abscheidung von metallischem Silber, das sich in dem Bleiregulus auflöst) deutlich wahrnehmbar.

Fraktion 1. Eine Probe des ursprunglich zugefugten Bleies ergab bei der Analyse 99,56 % Blei.

Fraktion 2. Der Strom betrug während 15 Minuten 0,5 Amp. und wahrend weiterer 30 Minuten 2,5 Amp. Nach der Elektrolyse wurde der flussige Inhalt in ein anderes Rohrchen übergegossen. Der so gewonnene Regulus enthielt 5,96 % Silber, 5,50 % Zink, 88,42 % Blei. Bemerkenswert ist, dass der Regulus zinkhaltig geworden ist.

Fraktion 3. Dauer des Stromschlusses 60 Minuten Stromstärke 2,5 Amp. Der Regulus enthielt 98,84 % Zink, 0,99 % Blei. Er war silberfrei. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

	Gefunden		
	Ag	*Zn*	*Pb*
Fraktion 1	—	—	99,56
„ 2	5,96	5,50	88,42
„ 3	0,00	98,84	0,99

Der Elektrolyt war somit in der vorigen Periode vollständig entsilbert worden und wäre auch von Blei befreit gewesen, wenn sie von etwas längerer Dauer gewesen wäre. Als Gegenstuck zu diesem Versuche dient der folgende, bei welchem als geschmolzene Kathode Zink angewendet wurde.

Trennung von Silber und Zink durch fraktionierte elektrolytische Fällung ihrer geschmolzenen Chloride bei Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Zink.

Der Versuch wurde genau wie der vorhergehende ausgeführt. In das V-Röhrchen wurde Chlorzink mit Chlorsilber eingeschmolzen und dem Gemenge ein Stückchen metallisches Zink zugefügt.

Fraktion 1. Noch ehe das Zink schmilzt, umgibt es sich mit prachtvollen baumförmigen Aggregaten von metallischem Silber, die sich beim Schmelzen des Metalles sofort in demselben auflösen. Nach Verlauf von einer Stunde wurde die geschmolzene Masse in ein anderes Röhrchen umgegossen. Eine Einwirkung des Stromes hat bei diesem Versuch nicht stattgefunden. Die Analyse des Regulus ergab 90,83 % Zink, 4,81 % Silber, 3,86 % Blei.

Fraktion 2 Es wurden nunmehr die Elektroden eingesenkt und die von dem eben beschriebenen Zementationsprozess abgegossene geschmolzene Masse der Elektrolyse unterworfen. Dauer der Einwirkung 110 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der Strom wurde dann unterbrochen und der Elektrolyt in ein anderes Röhrchen übergegossen Der erhaltene Regulus enthielt 0,29 % Silber, 0,75 % Blei, 98,34 % Zink. Der Elektrolyt war also noch etwas silberhaltig gewesen, der Zementationsprozess war somit nur bis zu einem Gleichgewichtszustande vorgeschritten.

Fraktion 3. Dauer des Stromschlusses 40 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der erhaltene Regulus war reines Zink. Er enthielt weder Blei, noch Silber.

Trennung von Kupfer und Zink durch fraktionierte elektrolytische Fällung ihrer geschmolzenen Chloride bei Anwendung von geschmolzenem Zink als Kathode.

In dem V-Röhrchen wurde Chlorzink bis zur Entwässerung eingeschmolzen und hierauf kristallisiertes Kupferchlorid eingebracht. Wie schon früher erwähnt, löst sich das Salz unter Entwässerung darin auf. Nachdem dies beendet ist, wird ein Stückchen metallisches Zink eingeworfen.

Fraktion 1. Sobald das Zink in die geschmolzene Masse eingeworfen ist, tritt eine deutlich sichtbare Reaktion ein. Die ursprünglich bernsteingelbe klare Flüssigkeit entfärbt sich, während sich zu gleicher Zeit das Zink aufbläht und Auswüchse erhält, die sich aber nach kurzer Zeit in demselben auflösen. Nach einiger Zeit schwimmt in der Flüssigkeit ein schmutzig-weisser Körper umher. In diesem Zustand ist dann eine weitere Veränderung nicht

zu bemerken. Der weisse Körper ist jedenfalls Kupferchlorür. Die Flüssigkeit wurde nun in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der erhaltene Regulus enthielt 88,84 % Zink, 9,07 % Kupfer und 2,03 % Blei.

Hiernach lässt sich auch das Kupfer aus geschmolzenem Chlorzink durch geschmolzenes Zink zementieren.

Fraktion 2. In die von dem Zementationsprozess (Fraktion 1) abgegossene geschmolzene Masse wurden jetzt die Elektroden eingesenkt und der Strom geschlossen. Dauer der Elektrolyse 30 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt wieder klar. Er wurde abgegossen. Der gewonnene Regulus enthielt 1,5 % Kupfer, 0,04 % Blei und 98,42 % Zink. Wie in den vorigen Fällen war der Zementationsprozess mithin nur bis zu einem Gleichgewichtszustande fortgeschritten, der Strom entfernt dann die letzten Spuren von Kupfer (und das hier als Verunreinigung vorhandene Blei).

Fraktion 3. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der erhaltene Regulus ist reines Zink und erweist sich frei von Kupfer (und Blei).

Die folgende Tabelle enthält die Resultate:

	Regulus		
	Zn	*Cu*	*Pb*
Fraktion 1 (Zementationsprozess)	88,84	9,07	2,03
Fraktion 2 (Elektrolyse)	98,42	1,50	0,04
Fraktion 3		reines Zink	

Trennung von Eisen und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride.

Dieselbe wurde von R. Lorenz und S. Grünauer (S. Grünauer, „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 39, S. 390 [1904]) durchgeführt.

Es wurden zunächst einige Vorversuche angestellt. In einem Zylinderrohr aus schwer schmelzbarem Glas wurde Chlorzink mit einer beliebigen Menge des käuflichen Eisenchloridpulvers zusammengeschmolzen. Es trat sofort hydrolytische Spaltung des zugesetzten Eisenchlorids ein, wobei sich bei der hohen Temperatur das $Fe(OH)_3$ in Eisenoxyd und Wasser zersetzte und die ganze Schmelze tief blutrot gefärbt erschien. Bei der Elektrolyse ergab sich an der Anode nach Stromschluss sofort Chlorentwicklung, während sich gleichzeitig an der Kathode neben Wasserstoff ein an Mächtigkeit immer zunehmender Eisenbaum abschied. Der Eisenbaum wuchs

schliesslich bis zur Anode hinuber und wurde dort vom entweichenden Chlor in Chlorid zuruckverwandelt. Von Zinkabscheidung war nichts zu bemerken.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Menge des Eisenzusatzes von vornherein bestimmt. Es sollte eine einprozentige *Fe* enthaltende Chlorzinkschmelze fraktioniert elektrolysiert werden Das Eisen wurde auf die Weise in den Elektrolyten gebracht, dass ein blank polierter Eisenstab als Anode im **V**-Trog geschaltet wurde, während als Kathode Kohle angewendet wurde. Wird der Strom geschlossen, so geht Eisen in Lösung: durch Wahl von Stromstarke und Zeit lässt sich die Menge des zuzusetzenden Eisens fixieren. Es wurde fur die angewandte Chlorzinkmenge mit 3,5 Amp. durch 21,3 Minuten Eisen hineingeschickt, das sind 1,3 g *Fe*. Trotz zweistundiger mit 2 Amp.-Minuten durchgefuhrter Elektrolyse konnte im gebildeten Eisenschwamm nach sorgfältigem Auskochen mit heissem Wasser kein Zink nachgewiesen werden.

Nunmehr sollte ein weiterer Versuch Aufschluss über den Verlauf dieser Elektrolyse beim Fraktionieren geben. Es wurde wieder eine einprozentige *Fe* enthaltende Schmelze angewendet. Auf 128,7 g $ZnCl_2$ kamen somit 1,3 g *Fe*. Es wurde ein 6 mm dicker Eisenstab mit blanker Oberfläche als Anode im **V**-Trog geschaltet; die Eintauchtiefe betrug 4 cm. Der berechnete Eisenzusatz konnte somit mit 74,75 Amp.-Minuten hineinelektrolysiert werden. Hierauf wurde die Eisenanode durch eine Kohlenanode ersetzt; die verwendeten Elektroden waren 8 mm Kohlen, die Temperatur betrug 600 ° C., die Stromstärke 2 Amp , die Eintauchtiefe der anodischen Kohle 4 cm Die Kathoden wurden bei jeder neuen Fraktion erneuert und mit dem nur lose anhaftenden Eisenschwamm, so gut es ging, herausgehoben und in destilliertes Wasser gestellt. Ein Teil des hineinelektrolysierten Eisens geht in den ausgeschiedenen Regulus, der im nachfolgenden ebenfalls analysiert wurde.

Es handelte sich vor allem darum, festzustellen, ob die Eisenfreiheit des Elektrolyten sich allmählich oder sehr präzise einstellt. Die Fraktionierintervalle wurden deshalb entsprechend enge gewahlt, um das jeweilige Stadium der Elektrolyse analytisch verfolgen zu konnen.

Fraktion 1. Elektrolyse durch 60 Amp.-Minuten ergibt nur Eisenschwamm.

Fraktion 2. Elektrolyse durch 60 Amp.-Minuten ergibt nur Eisenschwamm; derselbe haftet nur lose an der Kohlenkathode, so

dass die Entfernung aus dem Elektrolyten muhevoll ist und nur unvollständig gelingt

Fraktion 3. Erst diese Fraktion gibt einen stark eisenhaltigen Zinkregulus. Er unterscheidet sich von reinem Zink durch weniger lebhaften Glanz im geschmolzenen Zustand. Der Schmelzpunkt der erhaltenen regulinischen Legierung ist unscharf, sie lässt sich nur schwierig aus dem Bade entfernen und zeigt keine Kristallisation.

Es wurden im ganzen noch neun weitere Fraktionen durch je 120 Amp.-Minuten bestimmt; von diesen erwies sich die letzte als

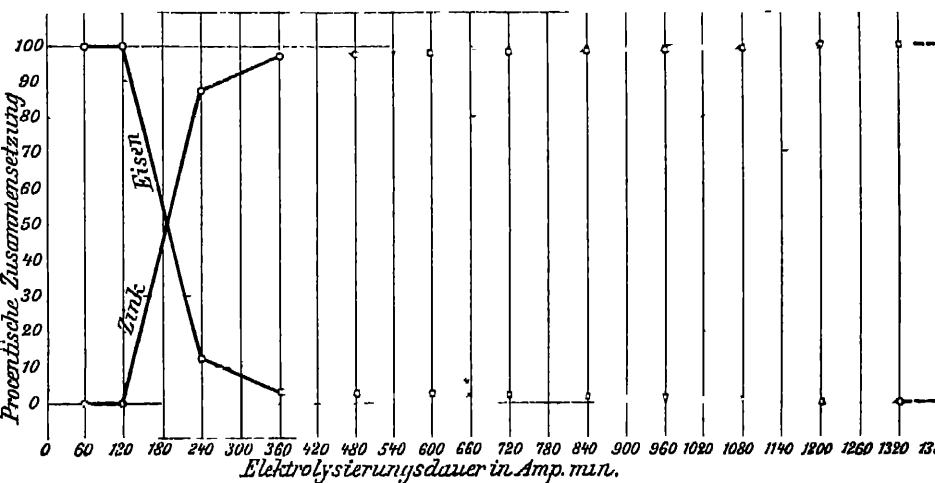



Fig 25 Fraktionierte Trennung von Eisen und Zink.

eisenfrei. Dieselbe war auch bereits sehr schön kristallisiert, was ubrigens auch schon von der 9. bis 11. Fraktion gilt. Dabei ist zu bemerken, dass der Eisengehalt von der 8. Fraktion an schon so minimal ist, dass es den Anschein hatte, als ware derselbe bloss dem Umstande zuzuschreiben, dass der Kathodenschenkel, durch welchen die Entfernung der Reguli mit dem hakenförmigen Glasstab erfolgte, mit angesetztem Eisenoxyd verunreinigt war. Dass hierbei titrierbare Eisenmengen während des Herausziehens der noch sehr heissen Reguli an deren Oberfläche haften bleiben konnten, ist ziemlich wahrscheinlich, trotzdem die Reguli vor der Analyse immer gewissenhaft gereinigt wurden. Eine Abhilfe hierfür war in einfacher Weise nicht möglich.

Die erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Fraktion	Ampèreminuten vom Beginn der Elektrolyse	Regulus	
		Eisen in Prozent	Zink in Prozent
1	60	100,00	0,00
2	120	100,00	0,00
3	240	13,29	86,71
4	360	2,45	97,55
5	480	0,98	99,02
6	600	0,53	99,47
7	720	0,31	99,69
8	840	0,17	99,83
9	960	0,15	99,85
10	1080	0,14	99,86
11	1200	0,08	99,92
12	1320	0,00	100,00

Der Regulus, der sich während des Hineinelektrolysierens des Eisens ausschied, enthielt 3,30 % *Fe.* — Das sich hieraus ergebende Kurvenbild zeigt Fig. 25.

17. Elektrolyse von Gemischen. Einfluss von Zusätzen auf die Stromausbeute.

Dass Zusätze zu einem geschmolzenen elektrolytischen Bade von dem allergrössten Einfluss sein können auf den Verlauf der Elektrolyse und auf die Stromausbeute, ist eine in der Praxis nur zu wohlbekannte Tatsache, die ja auch oft genug Gegenstand von Patenten geworden ist. Mit der Theorie dieser Zusätze ist man kaum an den Anfang gelangt.

1. Eine der wenigen Eigenschaften solcher Zusätze, welche allgemeiner bekannt ist, ist die schmelzpunktserniedrigende Wirkung, welche sie ausüben. In der Tat ist es hierdurch möglich, die Temperatur, bei welcher die Elektrolyse vorgenommen wird, in vielen Fällen herabzusetzen und man erzielt hierbei sehr häufig eine Verbesserung der Stromausbeute. Dies rührt wiederum meist daher, dass, wie oben (siehe S. 14 u. f.) gezeigt, die Metallnebelbildung und die Löslichkeit der Metalle in den Schmelzen bei niederen Temperaturen vermindert sind und dementsprechend der Reststrom auf kleinere Beträge reduziert wird, wozu noch mitwirkt, dass auch die thermischen Wirbelbewegungen und die Verluste durch Verdampfung mit niederer Temperatur verkleinert sind, und endlich spielt die Möglichkeit der Anwendung niederer Temperaturen in der Praxis noch eine wichtige Rolle bei der Konstruktion von Apparaten. Bei Durchsicht von Teil I dieser Monographie wird man sich leicht überzeugen können, dass von dem Prinzip, den Schmelzpunkt von geschmolzenen Elektrolyten durch Zusätze herabzudrücken, bei der Darstellung der

verschiedensten Metalle der ergiebigste Gebrauch gemacht wird. Als derartige Zusätze werden meist die Chloride oder Fluoride der Alkalien und alkalischen Erden gebraucht.

2. Eine weitere Eigenschaft der Zusätze besteht in dem Einfluss, welchen sie auf das spezifische Gewicht der Schmelzen ausüben. Zahlreiche, namentlich leichtere Metalle sind spezifisch oft nahezu ebenso schwer wie die Schmelzen, aus denen sie abgeschieden werden. In diesem Falle werden die abgeschiedenen Metallkugeln vielfach in den Schmelzen schweben bleiben und weder oben, noch unten in den Apparaten sich absetzen. Durch geeignete Zusätze lässt sich dann das spezifische Gewicht der Schmelzen in solchen Fällen so regulieren, dass die Differenz desselben gegen das spezifische Gewicht des Metalles erheblicher wird. Der klassische Fall hierfür ist die Mischung, welche beim Aluminiumprozess in Anwendung kommt (siehe Teil I: „Aluminium"), aber auch viele andere derartige Fälle sind bekannt (vergl. Teil I. „Magnesium, Calcium" u. a.).

3. Eine weitere Wirkung von Zusätzen besteht darin, dass dieselben hydrolytische Spaltungen namentlich von solchen Schmelzen, welche hygroskopisch sind, hintanzuhalten vermögen. Hierdurch wirken sie manchen Störungen der Elektrolyse entgegen. Hierher gehört die Verwendung von Salmiak als Zusatz (siehe Teil I: „Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Zink"), sowie ferner die Verwendung mancher Fluoride (siehe Teil I: „Magnesium, Calcium").

4. Ausser diesen bekannten Eigenschaften spielen die Zusätze aber anscheinend noch eine *spezifische* Rolle bei der Ausbildung der Stromausbeute. Sie können sowohl reststrombildend, wie reststromverhindernd auftreten. Dass Zusätze reststrombildend wirken können, ist ja in vielen Fällen leicht begreiflich. Zusätze, welche leicht in höhere und niedere Verbindungsstufen übergehen können (siehe S. 33), werden reststrombildend wirken. Ein solcher Fall ist beispielsweise die Elektrolyse von Bleichlorid unter Zusatz von Eisenchlorid. In anderen Fällen, wie z. B. dem Zusatz von Bleioxyd zu Bleichlorid ist nicht vorauszusehen, welche Wirkung eintreten wird. Ein Zusatz von Kaliumchlorid oder Natriumchlorid wirkt reststromverhindernd. Alle diese Fälle seien angeführt:

Elektrolyse eines Gemisches von Bleichlorid und Kaliumchlorid unter Zusatz von Eisenchlorid.

Eine diesbezügliche Versuchsreihe wurde von R. Lorenz und A. Appelberg (A. Appelberg, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 36, S. 36 [1903]) ausgeführt.

Hierzu wurde die eutektische Mischung von $PbCl_2$ und KCl gewählt. Das Eisen wurde in verschiedenen Gewichtsmengen eingeführt, wobei die entsprechenden Bleiausbeuten bestimmt wurden. Das Eisen wurde in der Weise in die Schmelze hereingebracht, dass die Mischung in einem besonderen Rohre mit einer Eisenanode während einer bestimmten Zeit und mit einer bestimmten Stromstärke elektrolysiert wurde Man liess hierauf die Masse erstarren, nahm den gebildeten Regulus weg und setzte dann die Elektrolyse mit der eisenhaltigen Mischung nach dem Wiedereinschmelzen mit einer Kohlenanode fort. Der ungefähre Gehalt des Eisenchlorids konnte durch die zuerst durchgegangene Strommenge berechnet werden.

Spuren von Eisen haben keine erhebliche Einwirkung auf die Ausbeute. Ein nur geringer Gehalt von Eisen färbt die erstarrte Masse schwach rot. Die Schmelze erscheint bei etwas grösserem Eisengehalt ganz rot bis schwarzrot, die erstarrte Masse braun. Folgende Versuchsreihe zeigt den Einfluss des Eisens auf die Stromausbeute.

Temperatur = 600°. Stromstärke = 1 Amp.
Elektrodenentfernung = 35 mm Zeit = 40 Minuten.

$FeCl_3$ in Prozent	Ausbeute in Prozent
0	96,3
0,005	95,6
0,03	87,6
0,1	76,8
0,4	70,5
0,8	51,7
1,6	22,3
3,2	19,8

Wie man aus dieser Tabelle sieht, nehmen die Bleiausbeuten mit steigendem Eisengehalt in rapider Weise ab, so dass bei einem Gehalt von etwa 2% Eisenchlorid nur eine Ausbeute von ungefähr 20% erhalten wird.

Elektrolyse eines Gemisches von Bleichlorid und Bleioxyd.

Dieser Fall wurde von R. Lorenz und G. Auerbach (G. Auerbach, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 28, S. 40 [1901]) untersucht, weil es für viele bei der Elektrolyse von Chlorblei in Betracht kommende Erscheinungen wichtig ist, zu wissen, welchen Einfluss eine eventuelle Beimengung von Bleioxyd zum Elektrolyten hat. Das Bleioxyd löst sich in beträchtlicher Menge in

geschmolzenem Chlorblei unter Bildung einer dunkel gefärbten Flüssigkeit, die das Glas stark angreift. Für die Versuche kam ein Gemenge von 75 % Bleichlorid und 25 % Bleioxyd zur Verwendung. Der elektrolytische Trog war das gewöhnliche V-Rohr. Es wurden zwei Versuche angestellt, der eine bei 550°, der andere bei 600°. Die Resultate sind die folgenden:

Temperatur in Grad	Stromausbeute in Prozent	
540	90,9	$J = 1$ Amp.
600	91,8	

Eigentümlich ist, dass während der Elektrolyse keine Chlorentwicklung beobachtet wurde. Die Kohle an der Anode war sehr stark angegriffen. Das entweichende Gas war jedenfalls CO_2, denn auch Sauerstoff war in denselben nur wenig vorhanden, da ein glimmender Span sich nicht mehr in dem entweichenden Gas entzündete. Die Bleireguli waren sehr schlecht zu reinigen, da die Schmelze ausserordentlich fest haftete und auch durch Kochen nicht vollständig entfernt werden konnte. Nach dem Erstarren zeigte die Schmelze eine graue Farbe, die wahrscheinlich von eingeschlossenen Kohleteilchen herrührte.

Aus dem vorliegenden Versuch ist zu ersehen, dass die Stromausbeute an der Kathode nicht beeinflusst wird, an der Anode hingegen in Bezug auf das Chlor ganz wesentlich. Es steht diese Beobachtung in engem Zusammenhang mit den Erscheinungen bei der Elektrolyse von nicht vollständig entwässertem Zinkchlorid (siehe Teil I, Zinkchlorid), und auch hier zeigt sich die Tatsache, dass, während in sauerstofffreien Elektrolyten die Kohlenanode nicht angegriffen wird, eine lebhafte Zerstäubung bei einem Gehalt von Sauerstoff stattfindet (vergl. auch Teil I, die Bemerkungen über den Angriff von Kohlenanoden unter *NaOH* und *KOH*, *KCl* und *NaCl*; ferner in diesem Teil, S. 44).

Stromausbeute bei der Elektrolyse von Mischung von Bleichlorid mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid.

Eine diesbezügliche Untersuchung wurde von R. Lorenz und A. Appelberg (A. Appelberg, „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 36, S. 36 [1903]) ausgeführt.

Dieselbe hat zu der ungemein wichtigen Entdeckung geführt, dass gewisse Zusätze bei der Elektrolyse geschmolzener Salze reststromverhindernd wirken können. **Es hat sich nämlich gezeigt, dass Zusätze von Alkalichloriden die Metallnebelbildung in den Schmelzen zurückdrängen können.**

Diese ungemein wichtige Tatsache wurde an Mischungen von Bleichlorid mit Kalium- und Natriumchlorid aufgefunden und des weiteren von R. Lorenz und S. Grunauer (siehe unten) an Mischungen von Zinkchlorid mit Kalium- und Natriumchlorid bestätigt.

Die eutektische Mischung von Bleichlorid mit Kaliumchlorid besteht aus dem äquimolekularen Gemenge. Dieses Salzgemisch wurde zur Elektrolyse verwendet. Da der Schmelzpunkt des Salzgemisches nur etwas uber 400° liegt, ist es möglich, hier bei 500° zu elektrolysieren. Folgendes ist das Resultat einer Versuchsserie bei 500°.

Elektrodenentfernung = 35 mm. Zeit = 40 Minuten.

Temperatur = 500°.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute an der Kathode in Prozent
2,0	99,7
1,0	98,9
0,5	97,4
0,1	93,3

Vergleicht man diese Werte mit Ausbeuten, welche unter ganz gleichen Bedingungen, aber bei 600° in dem gleichen Apparate erhalten wurden, so findet man, dass dieselben bedeutend höher liegen. Es konnte also hiernach angenommen werden, dass die Ursache der Erhohung der Stromausbeute darin zu suchen sei, dass bei niedrigerer Temperatur gearbeitet wurde, bei welcher sich die Metallnebelbildung (siehe S. 78) und der Reststrom vermindern (siehe S 16). In der Tat ist auch ein Teil der Erhohung der Ausbeute auf Rechnung dieses Umstandes zu setzen. Allein vergleichende Versuche bei 600° ergeben, dass tatsachlich die Ausbeute durch den Zusatz von Kaliumchlorid in erheblichem Masse geändert, namlich gesteigert, wird. Dies zeigt folgende Tabelle.

Temperatur = 600°. Elektrodenentfernung = 35 mm.

Zeit = 40 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute mit KCl in Prozent	Ausbeute bei reinem $PbCl_2$ in Prozent
2	99,7	95,3
1	98.9	92,6
0,5	97,4	89,7
0,1	93,3	72,8
0,05	84,4	44,4
0,03	75,4	19,7
0,01	40,6	0,00
0,005	9,7	0,00

Wie ersichtlich, ist der Unterschied in den Stromausbeuten mit und ohne Kaliumchlorid als Zusatz ein sehr grosser und er tritt bei niederen Stromdichten noch schärfer zu Tage als bei höheren. Bei 2 Amp. ist hier sogar die Ausbeute nach dem Faradayschen Gesetz beinahe erfüllt und **dieses ohne Anwendung eines Diaphragmas oder irgend einer sonstigen Trennungsvorrichtung.**

Eine Mischung von 2 Mol Bleichlorid mit 1 Mol Natriumchlorid verhält sich ganz ebenso. Man erhält bei 500° unter oben angegebenen Bedingungen bei

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent
2	99,7
1	98,8

Es sind dies beinahe dieselben Zahlen, wie mit Kaliumchlorid als Zusatz.

Auch im Zylinderrohr (siehe S. 12) tritt die Verbesserung der Stromausbeute durch Zusatz des Alkalisalzes scharf hervor, wie folgende, mit einer Mischung von 2 Mol $PbCl_2 + 1$ Mol $NaCl$ angestellte Versuchsreihe zeigt.

Anodenentfernung vom Boden = 35 mm. Zeit = 40 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute mit $NaCl$ bei 500° in Prozent	Ausbeute reines $PbCl$ bei 600° in Prozent
2	97,3	91,3
1	96,8	87,0
0,5	95,2	79,9
0,1	83,4	59,5

Die bemerkenswerteste Tatsache, welche man bei diesen Versuchen beobachtet, ist, dass **die Bildung der Bleinebel bei Anwendungen von Zusätzen der Alkalichloride zurückgedrängt erscheint.** Hierdurch erklärt sich denn auch ohne weiteres die Erhöhung der Stromausbeute.

Stromausbeute bei der Elektrolyse von Mischungen von Zinkchlorid mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid im Zylindertrog.

Bei Gemischen von Zinkchlorid mit Kaliumchlorid und Natriumchlorid beobachtet man die gleichen Erscheinungen, wie bei den Gemischen von Bleichlorid mit diesen Alkalisalzen.

Diese Versuche wurden von R. Lorenz und S. Grünauer (S. Grünauer, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 39, S. 391 [1904]) ausgeführt. Folgendes sind die Resultate:

1 Mol $ZnCl_2$ + 1 Mol KCl. Temperatur = 600°.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute: 1 Mol $ZnCl_2$ + 1 Mol KCl in Prozent	1 Mol $ZnCl_2$ + 1 Mol $NaCl$ in Prozent	64,6% $ZnCl_2$ + 35,5% $NaCl$ in Prozent	reines $ZnCl_2$ in Prozent
3,0	94,7	89,9	91,2	75,9
2,0	92,1	83,9	89,6	73,9
1,0	77,4	71,7	73,2	67,6
0,5	59,3	55,2	38,9	22,9

Auch bei der Elektrolyse dieser Gemische kann man die Tatsache beobachten, dass die Metallnebelbildung bei der Anwendung der angegebenen Zusatze zuruckgeht.

Diese Tatsache ist sowohl fur die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze, wie fur die Behandlung derselben im Laboratorium und in der Praxis von einer **kaum übersehbaren Tragweite.** Sie eroffnet uns eine ganz neue Anschauung uber die Zusatze, deren Wichtigkeit ja von der Praxis langst empirisch erkannt worden ist. Sie weist uns ferner den Weg, die technischen Prozesse zu verbessern, ohne Diaphragmen anwenden zu müssen oder die Apparate sonst umandern zu mussen.

Eine Erklarung fur diese Tatsache ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit gefunden Es kann einerseits ein Ausfällungsprozess der kolloidalen Metallnebel angenommen werden, eine Loslichkeitserniedrigung oder endlich eine Wirkung der Anderung der spezifischen Gewichte der Schmelze, sowie der Oberflächenspannungen der schwebenden Tröpfchen.

18. Anfänge einer Theorie der Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze: Der quantitative Zusammenhang zwischen Stromausbeute und Stromdichte.

Aus dem im 15. Abschnitt (S. 109) Dargelegten ergibt sich, dass dem Faradayschen Gesetz wenigstens bis zu 230° bei der Elektrolyse geschmolzener Salze eine strenge Gultigkeit zukommt. Anderseits zeigten die im 13. Abschnitt (S. 91) dieses Teiles besprochenen Versuche, dass durch die erreichte Annäherung an das Faradaysche Gesetz, wenn die störenden Umstande der Elektrolyse vermieden werden, ein Schluss darauf gezogen werden konnte, dass diese Storungen bis zu einem gewissen Grade der Genauigkeit erkannt seien und sich experimentell beherrschen lassen. Es konnte daher die Frage aufgeworfen werden, ob es moglich sei, den Zusammenhang der störenden

Ursachen mit den Stromverlusten, wenn auch vielleicht zunächst nur durch eine empirische Formel zum Ausdruck zu bringen. Dieser Aufgabe unterzogen sich R. Lorenz und A. Appelberg (A. Appelberg, „Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 36, S 36 [1903]). Sie studierten die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid in Rücksicht auf die Beziehung von Stromdichte zu Stromausbeute.

Der dieser Arbeit zu Grunde liegende Gesichtspunkt ist folgender: Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid scheidet sich an der Kathode geschmolzenes Blei, an der Anode gasförmiges Chlor ab. Gleichzeitig steigen aber von dem Bleiregulus an der Kathode die Bleinebel auf. Würde man nun nach einer gewissen Zeit, nach welcher eine bestimmte Strommenge durch den Elektrolyten hindurchgegangen ist, den geschmolzenen Bleiregulus von der Flüssigkeit bei der Temperatur der Elektrolyse abtrennen und wägen, so wird er sich dem Gewichte nach kleiner ergeben, als er nach dem Faradayschen Gesetz sein müsste; es würde ein gewisser Verlust dadurch aufgetreten sein, dass sich die Bleinebel gebildet haben, wie dies im 5. Abschnitt dieses Teiles dargelegt ist (siehe S. 32). Trennt man aber den Bleiregulus von der Schmelze, nachdem Regulus und Schmelze erstarrt sind, so wird der Verlust an Blei etwas kleiner ausfallen, wie aus dem im 10. Abschnitt dieses Teiles (siehe S. 72) Dargelegten hervorgeht, weil sich ein Teil der Bleinebel beim Abkühlen in der Schmelze herabsenkt und sich wieder mit dem Bleiregulus zu massivem Blei vereinigt. Denken wir uns aber die Elektrolyse mit dem gleichen Bleichlorid wiederholt oder von vornherein mit einem Bleichlorid angestellt, das vorher über Blei umgeschmolzen ist, so stellt sich eine gewisse „Sättigung“ der Schmelze mit Blei ein und es würde daher diese Fehlerquelle bis zu einem gewissen Grade eliminiert sein. Nicht so leicht zu eliminieren ist jedoch die „Diffusion“ der Bleinebel nach aussen, d. h. jener Bleiverlust, der dadurch entsteht, dass Blei durch den Elektrolyten hindurchgelangt und sich an der Oberfläche der Schmelze kondensiert. Immerhin ist diese Fehlerquelle eine einigermassen konstante, indem bei gleicher Temperatur, gleicher Schichthöhe der Schmelze und gleicher Oberfläche derselben in gleichen Zeiten dieser „Diffusionsverlust“ ein ziemlich gleichartiger ist (siehe S. 72). Ein erheblich verschiedenes Bild tritt aber ein, sobald die Elektrolyse in einem Troge vorgenommen wird, in welchem die Bleinebel zur Anode gelangen können. Dort werden sie von dem sich entbindenden Chlorgase aufgezehrt, und es wird Bleichlorid zurückgebildet. Es müssen dann während der Elektrolyse fortwährend neue Bleinebel-

massen von dem Regulus an der Kathode nachgebildet und nachgeliefert werden und es entsteht eine dauernde Verlustquelle an Blei, die gegenüber den vorher besprochenen Verlustquellen von sehr viel höherer Grössenordnung ist (Reststrom, siehe S. 35). Während nun die ersteren Verlustquellen unter Umständen verhältnismässig klein und bei vergleichsweisen Versuchen von ähnlicher Grösse und einigermassen konstant sind, so entstand die Frage, ob gemäss diesem beschriebenen Mechanismus der Stromverluste diejenigen Teile desselben, welche durch die Wiedervereinigung der Bleinebel mit dem Anodengase hervorgerufen werden, entweder ebenfalls konstant sein würden oder ob sie z. B. von der Geschwindigkeit abhängen, mit welcher an der Anode Chlorgas entwickelt wird (Stromstärke). Wenn die Wiedervereinigungsgeschwindigkeit sich einigermassen unabhängig von der Stromstärke ergäbe, so würde mit wachsender Stromstärke bei der Elektrolyse in einem solchen System folgendes Phänomen zu Tage treten. Mit wachsender Stromstärke wird in der Zeiteinheit sowohl an der Kathode mehr Blei, als an der Anode mehr Chlor abgeschieden. Nun sei aber die Geschwindigkeit der Rückbildung von Bleichlorid die gleiche, daher müsste mit wachsender Stromstärke (Stromdichte) die Ausbeute steigen, weil die Abscheidungsgeschwindigkeit die Rückbildungsgeschwindigkeit mehr und mehr überwiegen wird.

Dies letztere entspricht nun den tatsächlichen Beobachtungen (siehe S. 27). Der hier dargelegte Mechanismus der Stromverluste bei wechselnder Stromdichte ist aber verhältnismässig so einfach und durchsichtig, dass er sich leicht auch rechnerisch bis zu einem gewissen Grade übersehen lässt, und es lag daher die Möglichkeit vor, ihn durch genaue Untersuchungen in diesem Sinne quantitativ zu prüfen (siehe nebenstehende Tabelle S. 131).

Bei niedrigen Stromdichten ist eine Änderung der Stromstärke von grossem Einfluss auf die Stromausbeute. 0,05 Amp war die niedrigste Stromstärke, bei welcher man arbeiten konnte, denn schon hier war der Bleiregulus so klein — er betrug nur etwa 15 mg —, dass die Genauigkeit der Bestimmung nicht gross sein dürfte.

Ausserdem werden die Bestimmungen bei kleinen Stromdichten dadurch ungenau, dass das abgeschiedene Blei sich nicht in einem Regulus, sondern oft in mehreren Stückchen ansammelt.

Extrapoliert man die erhaltene Kurve, so geht sie nicht durch den Nullpunkt, sondern schneidet die Abszissenachse bei ungefähr 0,02 Amp. Es bedeutet dies, dass bei einer Stromstärke von 0,02 Amp. kein Blei erhalten wird, d. h. dass bei dieser Stromdichte

Versuche im V-Rohr.

Ausbeutebestimmungen an der Kathode.
Temperatur = 600°. Elektrodenabstand = 35 mm.
Zeit = 40 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
2	94,6		
	95,7	95,3	5,30
	95,5		
1	92,3		
	91,6	92,6	3,40
	93,8		
0,5	92,7		
	89,7	89,7	2,35
	86,7		
0,3	87,3		
	79,7	84,1	1,85
	85,2		
0,1	72,0		
	76,5	72,8	1,43
	69,9		
0,05	47,9		
	48,6	44,4	0,90
	36,6		
0,03	19,7	19,7	0,68

die Verluste, sowohl diejenigen, welche durch den Reststrom, als auch durch Abdampfung des Bleies aus der Schmelze verursacht sind, gleich gross sind, wie das durch die Elektrolyse abgeschiedene Blei. Hieraus wird natürlich der Schluss zu ziehen sein, dass bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorblei immer eine Minimalstromstärke vorhanden sein muss, um überhaupt eine Ausbeute zu bekommen. Immerhin ist diese Minimalstromstärke nicht für alle Versuchsanordnungen die gleiche, sondern sie wird kleiner, je günstiger die Bedingungen fur die Stromausbeute sind, und umgekehrt.

Der innere Widerstand des elektrolytischen Troges schwankte nur zwischen 2,0 bis 2,1 Ohm Die Klemmenspannung war bei Stromstärken bis 0,3 Amp. von Anfang der Elektrolyse an konstant, schwankte nur bisweilen etwas hin und her infolge Störungen im elektrolytischen Troge. Bei 0,3 Amp. und darunter dauerte es eine gewisse Zeit, ehe die Spannung das Maximum erreicht hatte. Bei den Stromstärken von 0,05 und 0,03 wurde das Polarisationsmaximum in der Zeit der Elektrolyse nicht erreicht. Trägt man in einer Kurventafel die Klemmenspannung ein, so findet man, dass sie auf einem

Abstand von etwa 0,6 Volt die Abszissenachse schneidet, d. h. bei einer Klemmenspannung von 0,6 Volt und einem Widerstand von 2,0 Ohm, d. i. bei einer Polarisation von 0,56 Volt, wird die Stromausbeute gleich Null. Dieser Wert entspricht der Minimalstromstärke von 0,02 Amp und ist nur gültig unter den hier befolgten experimentellen Bedingungen. Man kann also hier von einer Minimalspannung sprechen unter welcher keine Ausbeute zu erhalten ist. Diese Minimalspannung wechselt nach den Versuchsbedingungen und ist nicht mit einer Zersetzungsspannung zu verwechseln.

Eine zweite Versuchsreihe, bei der, um mit grösseren Quantitäten arbeiten zu können und gleichzeitig zu sehen, ob die Ausbeuten von der Zeit abhängig sind, die Elektrolysierdauer 160 Minuten betrug, ergab unter ganz denselben Bedingungen:

Temperatur = 600 °. Elektrodenentfernung = 35 mm.
Zeit = 160 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
2	93,1 95,2	94,2	5,60
1	91,4 92,7	92,1	3,40
0,5	91,2 90,6	90,9	2,35
0,3	89,7 89,2	89,5	1,94
0,2	74,2 79,8	77,0	1,70
0,1	66,2 62,4	64,3	1,44
0,05	40,6 42,7	41,6	0,83
0,03	14,5 17,2	15,8	0,58

Ausserdem wurden zwei Versuche bei 0,01 Amp. ausgeführt, aber kein Regulus konnte bei diesen Versuchen erhalten werden. Tragt man diese Werte und die vorher erhaltene Kurve in eine Kurventafel ein, so findet man, dass bei den höheren Stromdichten die beiden Kurven sich nahezu decken, dagegen weichen sie voneinander ab da, wo sie sich hauptsächlich krümmen, und decken sich wieder im Gebiete der niederen Stromdichten. Es ist dies wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen. Eine weitere Versuchsreihe, bei niedrigen Stromdichten ausgeführt, wobei stets neues über Blei

geschmolzenes Chlorblei verwendet wurde, ergab unter, im übrigen gleichen Bedingungen:

Temperatur = 600° Elektrodenentfernung = 35 mm
Zeit = 160 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
0,3	85,8 81,9	83,8	1,90
0,1	74,9 77,9	76,4	1,43
0,03	65,6 65,0	65,2	0,84
0,05	53,3 52,6	53,0	0,57
0,02	39,9 42,3	41,1	0,49
0,01	2,0 0,0	1,0	0,45

Bei dem ersten Versuche bei 0,01 Amp. wurde ein sehr kleiner Regulus, dessen Gewicht nur 2 mg betrug, erhalten, bei einem zweiten Versuche konnte gar kein Regulus beobachtet worden. Die erhaltenen Mittelwerte liegen — der Wert bei 0,3 Amp. ausgenommen — hoher als die entsprechenden Werte in der vorigen Reihe.

Eine Kontrolle bei allen diesen Versuchen ist, dass der Bleiverlust, in Gramm ausgedrückt, bei einer höheren Stromdichte grösser sein muss, als der Verlust bei einer niedrigeren Stromdichte. Ist dies nicht der Fall, so müssen irgendwelche Unregelmässigkeiten vorhanden gewesen sein. Vergleicht man die letzte Reihe in dieser Hinsicht mit den entsprechenden Werten von der vorigen Reihe, so ergibt sich das Folgende:

Reihe I.		Reihe II	
Stromstärke in Ampère	Verlust in Gramm	Stromstärke in Ampère	Verlust in Gramm
0,5	0,4668	0,5	0,4668
0,3	0,3368	0,3	0,5108
0,2	0,4939	0,2	—
0,1	0,3875	0,1	0,2644
0,05	0,2560	0,05	0,1900
0,03	0,2667	0,03	0,1721
0,02	—	0,02	0,1262
0,01	0,0991	0,01	0,0991

Unter Verlust ist hier die Differenz zwischen der nach dem Faradayschen Gesetze berechneten Menge und der gefundenen angegeben.

Der Wert bei 0,5 Amp. ist in der Reihe II derselbe wie in Reihe I angenommen.

Wie man sieht, verhalten sich die Verluste in der Reihe I ziemlich unregelmassig, dagegen in der Reihe II geht es deutlich hervor, wie der Bleiverlust mit sinkender Stromstärke abnimmt. Zwar scheint der Wert bei 0,3 Amp. aus Reihe II etwas zu hoch zu sein und durfte der Mittelwert aus beiden Reihen, d. h. 0,4238 entsprechend einer Stromausbeute von 86,7 % als richtiger betrachtet werden Trägt man so mit dieser Korrektion die letzte Reihe in die Kurventafel ein, so bekommt man ein Kurvenbild, das im Gegensatz zu dem vorigen recht regelmassig verlauft.

Wenn man hier wie vorher die Kurve extrapoliert, erhält man bei dem Schnittpunkt der Abszissenachse die Stromstärke, bei welcher die Ausbeute gleich Null wird, in diesem Falle ungefähr 0,01 Amp. Um die entsprechende Minimalspannung zu finden, tragt man die Ausbeuten nach der Elektrodenspannung ein.

Man bekommt dann eine Spannung von ungefähr 0,45 Volt, oder nach Abzug des Gliedes $i \cdot w$ die Polarisation von 0,43 Volt.

Es durfte noch einmal betont werden, dass die Werte der Minimalstromstärken und Minimalspannungen keine allgemein gültige Bedeutung haben und von den Versuchsbedingungen abhängen. Im Gegensatz hierzu steht die Exaktheit, mit welcher sich die Polarisation von etwa 1,25 Volt **unabhängig** von den Versuchsbedingungen bei den **hohen** Stromdichten einstellt.

Ausbeutebestimmungen an der Anode.

Da, besonders bei niedrigen Stromdichten, die Ausbeuten an der Kathode nicht nur von dem Teile des Reststromes, der durch Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Substanzen entsteht, sondern auch von der Abdampfung des Bleies aus der Schmelze und dem Zurückbleiben des Bleinebels in der Schmelze nach beendeter Operation („Löslichkeit“, siehe S. 72) abhängt, so war es von besonderem Interesse, zu wissen, wie die Funktion der Stromausbeute von der Stromdichte an der Anode beschaffen sei. Es wäre denkbar, dass hier Ausbeuten bei relativ niedrigen Stromstärken erhalten würden, da die Löslichkeit des Chlors in der Schmelze gering ist und ein analoger Verlust, wie die Abdampfung des Bleies, hier nicht stattfindet, so dass also nur der Reststromverlust durch Wiedervereinigung in Betracht kommt.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie früher beschrieben (siehe S. 81).

Temperatur = 600°. Elektrodenentfernung = 35 mm.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
2	95,3 94,9	95,1	6,30
1	92,1 92,9 92,3	92,4	3,80
0,5	87,3 88,6 89,6	88,5	2,55
0,3	79,4 81,0 79,2	79,9	2,02
0,1	61,1 66,9 70,4	66,1	1,51
0,05	52,2 51,7 54,8	52,9	1,40
0,03	37,9 39,6 40,8	39,4	1,34

Aus dem Vergleich dieser Zahlen mit den an der Kathode erhaltenen geht hervor, dass bei höheren Stromdichten beinahe dieselben Werte herauskommen, dagegen bei niedrigen Stromdichten die Ausbeuten in regelloser Weise voneinander differieren. Die Erklärung hierfür liegt wahrscheinlich darin, dass die Bedingungen, unter welchen die Kurven aufgenommen sind, für die Anode und Kathode nicht ganz dieselben sind. Der Unterschied liegt in folgendem: Bei der Bestimmung der Bleiausbeute ist die Anode von vornherein nicht mit Chlor gesättigt, bei der Bestimmung der Chlorausbeute ist infolge der vorangegangenen Elektrolyse dies der Fall. Infolgedessen befinden sich die Anoden bei beiden Versuchsreihen in verschiedenen Zuständen, die bei den niedrigeren Stromdichten das Resultat besonders stark beeinflussen werden. Die tatsächlich vorhandene Verschiedenheit in den Zuständen der Anoden ist wahrnehmbar an der Grösse der Polarisation, welche bei den Bestimmungen der Bleiausbeute einerseits und der Chlorausbeute anderseits bei den Versuchen gemessen werden. Die Polarisation ist nämlich in letzterem Falle infolge der gewählten Versuchsbedingungen fast unabhängig von der Stromstärke, im

ersteren Falle aber bei den kleineren Stromdichten davon abhängig. Dies liegt daran, dass bei der Chlorbestimmung der Gasraum vollständig mit Chlor gefüllt ist und solcherart eine regelrechte Gaselektrode gebildet ist. Auch wenn der Strom ausgeschaltet ist, zeigt infolgedessen das Voltmeter lange Zeit eine Spannung von etwa 1,25 Volt an.

Versuche im Zylinderrohr.

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, wie die Stromausbeuten in einem **V**-Rohr bei verschiedenen Stromdichten sich verhalten. Dagegen ist es nicht sofort klar, ob dasselbe Resultat auch in einem anderen Apparat erhalten wird. Um dies zu untersuchen, lag es nahe, die Verhältnisse in dem zylinderförmigen Troge (siehe S. 11) zu studieren.

Der elektrolytische Trog war ein gewöhnliches, schwer schmelzbares Rohr, das an einem Ende zugeschmolzen war. Die Neigung des Rohres war etwa 50° gegen die Ebene des Tisches. Die Rohrweite war 18 bis 19 mm. Die Elektroden wurden bei diesen Versuchen so eingestellt, dass sowohl die Anode, als die Kathode 50 mm vom Boden des Rohres entfernt waren. Die angewandte Bleimasse betrug 120 g.

Die Temperatur war 600°, Elektrolysierzeit = 40 Minuten.

Zuerst wurde eine Versuchsreihe ausgeführt, wobei die Anode an der oberen Seite des schief stehenden Rohres sich befand, und dann eine andere, wo die Kathode und die Anode umgetauscht waren.

Die nachstehenden Tabellen zeigen die erhaltenen Werte.

Anode an der oberen Seite des Rohres.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
2	91,8 90,8	91,3	4,35
1	88,3 85,7	87,0	2,88
0,5	80,6 79,2	79,9	2,04
0,3	76,3 74,6	75,5	1,70
0,1	60,4 58,6	59,5	1,40
0,05	42,4 42,8	42,6	0,87

Kathode an der oberen Seite des Rohres.

Stromstärke in Ampère	Ausbeute in Prozent	Mittel in Prozent	Klemmenspannung in Volt
2	86,3 87,0	86,7	4,50
1	80,5 80,0	80,3	2,95
0,5	72,4 71,2	71,8	2,18
0,3	57,9 55,2	56,6	1,65
0,1	36,0 36,0	36,0	0,85
0,05	16,9 17,7	17,3	0,76

Die Versuchsreihen zeigen, dass die Stromausbeuten auch in diesem Troge mit sinkender Stromdichte abnehmen, und zwar in rapiderer Weise als im V-Rohr. Die Wirbelströme sind hier grösser als im V-Rohr, ebenso kann die Schmelze schneller Blei aufnehmen, da das abgeschiedene Blei von der Kathode durch die ganze Schmelze auf den Boden des Rohres hinabtropft. Der Grund, warum die Ausbeuten in der letzten Reihe niedriger sind, ist darin zu suchen, dass das Chlor hier durch eine grössere Chlorbleimenge und infolgedessen durch grössere Quantitäten von Bleinebeln hindurchstreicht. Die Kathode wird ja von unten herauf geradezu mit Chlor bespült.

Es zeigte sich, dass das Maximum der Polarisation in der ersten Reihe bei 0,05 Amp., in der zweiten Reihe bei 0,1 Amp. noch nicht erreicht war. Die depolarisierende Wirkung des Bleies wird hier stärker als im V-Rohr und daher ist eine grössere Stromstärke nötig, um das Polarisationsmaximum auszubilden.

Dieselbe Gesetzmässigkeit ergibt sich auch in einem senkrecht stehenden Zylindertroge. Die Kathode ruhte auf dem Boden des Rohres, während die Anode in einer bestimmten Höhe vom Boden entfernt war.

Bei allen Versuchen im Zylinderrohr war die Chlorbleimasse durch die Bildung der Bleinebel schwarz. Leitet man in eine Chlorbleischmelze, welche Bleinebel enthält, einen Chlorstrom ein, so werden die schwarzen Nebel aufgezehrt und die Schmelze wird hell. Um zu untersuchen, welchen Einfluss es ausübt, wenn man einen Chlorstrom einleitet, wurde eine Elektrolyse in einem schief

stehenden Zylindertroge vorgenommen, wobei die beiden Elektroden etwa 50 mm von dem Boden des Gefässes entfernt waren; als Anode diente die an der oberen Seite des Rohres sich befindende Elektrode. Gleichzeitig wurde ein Chlorstrom mittels eines Glasrohres in die Schmelze eingeleitet. Die Öffnung des Glasrohres mundete in der Schmelze da, wo die beiden Elektroden endeten. Das Chlor wurde in einem zweiten Rohr, das auch mit geschmolzenem Chlorblei gefullt war, durch Elektrolyse dargestellt, es konnte hier also durch verschiedene Stromstarken die Chloreinleitung reguliert werden.

Stromstärke = 1 Amp. Temperatur = 600°

Zeit = 40 Minuten.

Stromstärke im Chlorentwicklungsrohr in Ampère	Ausbeute in Prozent
0	87,0
1	86.3
2	81,3
3	72,3

Wie erwartet war, wurden die Bleiausbeuten kleiner bei starkerer Chloreinleitung. Die schwarzen Nebel aber verschwanden durch die Chloreinleitung nicht, indem immer neue schwarze Schlieren von dem Regulus hinaufstiegen. Diese Versuche liefern auch den Beweis, dass der Stromausbeuteverlust, in Gramm berechnet, bei einer hoheren Stromstärke grösser sein muss, als bei einer niedrigen, da in dem ersteren Falle mehr Chlor entwickelt wird.

Ausser den bisher beschriebenen Fallen untersuchte R. Lorenz und A. Appelberg in dieser Arbeit auch noch die Elektrolyse von Mischungen von $PbCl_2$ mit KCl und $NaCl$. Hierüber ist bereits im vorigen Abschnitt (siehe S. 125) berichtet worden, es sei daher lediglich auf diese Resultate verwiesen.

Berechnung der erhaltenen Ausbeutekurven.

Alle Ausbeutekurven, welche bei den verschiedenen Versuchsserien erhalten worden sind, haben ungefähr dasselbe charakteristische Aussehen. Sie lassen sich, wie R. Lorenz gefunden hat, nach folgender Formel berechnen:

$$a = 100 - \frac{k}{i^n}.$$

In dieser Formel bedeutet a die Stromausbeute in Prozent ausgedrückt, k und n sind zwei Konstanten; i ist die verwendete Stromstärke. Das Glied $\frac{k}{i^n}$ bedeutet den Verlust in Prozent ausgedrückt, welcher bei der Stromstärke i vorhanden ist. Die Konstante k erhält man am einfachsten, wenn man die Stromausbeute bei 1 Amp. bestimmt, denn k ist nichts anderes als der Ausbeuteverlust bei 1 Amp., n ist eine Zahl zwischen 0 und 1. Setzt man $n = 1$, so sagt die Formel, dass der Verlust indirekt proportional der angewendeten Stromstärke ist, was nichts anderes bedeutet, als dass der Verlust, in Gramm ausgedrückt, für alle Stromdichten der gleiche ist. Hieraus ergibt sich, dass n kleiner als 1 sein muss, da der absolute Verlust mit sinkender Stromstärke abnimmt. n muss aus einer bekannten Ausbeute berechnet werden. Wenn k und n bekannt sind, können alle Stromausbeuten bei verschiedenen Stromstärken berechnet werden Die Konstanten k und n können natürlich aus zwei irgendwelchen bekannten Stromausbeuten berechnet werden. Setzt man $a = 0$, also $\frac{k}{i^n} = 100$, d. h. keine Ausbeute wird erhalten, so kann man also die Stromstärke berechnen, bei welcher die Verlustgeschwindigkeit ebenso gross ist, wie die Bildungsgeschwindigkeit des Bleis. Schreibt man die Formel $\alpha i^n = k$ (α = der Verlust), so kann das Gesetz so formuliert werden, dass das Produkt von dem Verluste in eine gewisse Potenz der Stromstärke konstant ist oder dass zwei Verluste sich umgekehrt verhalten, wie eine gewisse Potenz der angewendeten Stromstärken.

Die mit Sternen bezeichneten Ausbeuten sind direkt zur Berechnung verwendet.

Tabelle I. (Siehe S. 131.)

Ausbeuteserie im **V**-Rohr an der Kathode.
Elektrolysierzeit 40 Minuten.

Stromstärke in Ampère	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}68$ in Prozent
2	95,3	95,4
1	*92,6	92,6
0,5	89,7	88,1
0,3	84,1	83,2
0,1	72,8	64,6
0,05	44,4	43,3
0,03	*19,7	19,7

Tabelle II. (Siehe S. 132 und 133.)

Ausbeuteserie im V-Rohr an der Kathode.

Elektrolysierzeit 160 Minuten

Stromstärke in Ampère	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}51$ in Prozent
2	94,2	94,4
1	*92,1	92,1
0,5	90,9	88,8
0,3	86,7	85,4
0,1	76,4	74,4
0,05	65,2	63,6
0,03	53,0	52,8
0,02	*41,1	41,5

Tabelle III. (Siehe S. 135.)

Ausbeuteserie im V-Rohr an der Anode.

Stromstärke in Ampère	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}59$ in Prozent
2	95,1	95,0
1	*92,4	92,4
0,5	88,8	89,0
0,3	79,9	84,5
0,1	66,1	70,4
0,05	52,9	57,3
0,03	*39,4	39,8

Tabelle IV. (Siehe S. 126.)

Ausbeuteserie im V-Rohr in der Mischung von PCl_2 mit KCl

Stromstärke in Ampère	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}83$ in Prozent
2	99,7	99,4
1	*98,9	98,9
0,5	97,4	98,0
0,1	93,3	92,6
0.05	84,4	86,8
0,03	75,4	79,8
0,01	40,6	49,7
0,005	*9,7	10,6

Fig 26. Die gesetzmässige Beziehung der Stromausbeute zur Stromdichte

Tabelle V. (Siehe S. 136.)

Ausbeuteserie im Zylinderrohr.

Stromstärke in Ampère	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}50$ in Prozent
2	91,3	90,8
1	*87,0	87,0
0,5	79,9	81,6
0,3	75,5	76,3
0,1	59,5	58,9
0,05	*42,6	41,9

Tabelle VI. (Siehe S. 137.)

Ausbeuteserie im Zylinderrohr.

Stromstärke in Prozent	Gefundene Ausbeute in Prozent	Berechnete Ausbeute $n = 0{,}48$ in Prozent
2	86,7	85,9
1	*80,3	80,3
0,5	71,8	72,5
0,3	56,6	64,9
0,1	36,0	40,5
0,05	*17,3	17,0

In der vorstehenden Kurventafel (Fig. 26) sind als Beispiele die Kurven für die berechneten Ausbeuten aus den Tabellen IV und V gezeichnet Die experimentell gefundenen Werte sind mit Sternen angegeben.

Besonderes Interesse bietet die Tabelle IV. Hier ist der Exponent n beinahe gleich 1, d. h. der Ausbeuteverlust ist beinahe indirekt proportional der Stromstärke. Dies bedeutet, dass der absolute Verlust bei verschiedenen Stromstärken derselbe ist, was in der Tat bei dieser Versuchsreihe annähernd der Fall ist.

Die Bedeutung der gefundenen gesetzmässigen Beziehung liegt offenbar darin, dass es ermöglicht, nur mit Kenntnis von zwei Ausbeuten bei verschiedener Stromstärke (je einer bei hoher und bei niederer Stromdichte) die ganze Ausbeutekurve bei konstanter Temperatur und sonst gleicher Versuchsanordnung zu berechnen. Von Wichtigkeit ist es auch, dass die Minimalstromstärken sich durch diese Formel leicht berechnen lassen.

B.

Die Überführung und Wanderung der Ionen.

---

1. Mikroskopische Untersuchung der Elektrolyse geschmolzener Salze.

Dieselbe wurde von O. Lehmann („Wiedem. Annalen d. Phys." 24 [1885], 1) durchgeführt.

Elektrolyse von geschmolzenem Jodsilber.

Einige Milligramme Jodsilber wurden auf einem quadratischen Glasplättchen von 1 cm Seitenlänge geschmolzen und auf den in Fig. 27

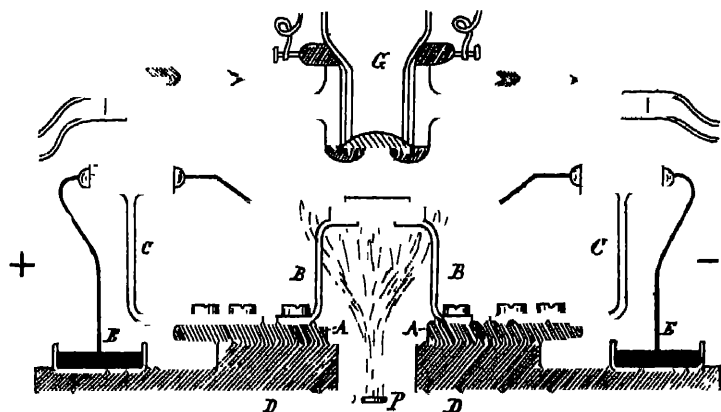



Fig. 27. Mikroskopische Einrichtung nach O. Lehmann

abgebildeten Apparat gebracht. Derselbe besteht aus einer dicken, in der Mitte durchbohrten Messingplatte AA, auf welcher das von drei dünnen Stützen getragene Objekttischchen aufgeschraubt ist. Zu beiden Seiten der Platte AA sind Träger mit federnden Hülsen CC angebracht, in welchen sich die durch Glasröhrchen isolierten Elektroden aus feinem, am Ende platt geschlagenem Platindraht ein-

schieben lassen. Die herabgebogenen äusseren Enden dieser Elektroden tauchen in flache Quecksilbernäpfe *EE*, welche hinreichend breit sind, um ohne Störung des Kontaktes die Platte *AA* auf dem Objekttisch *DD* des Mikroskopes verschieben zu können.

Die *Hg*-Näpfe wurden mit den Polen einer starken Thermosäule verbunden und in die Leitung eine als Interruptor und Kommutator dienende Wippe eingeschaltet.

Das Glasplättchen mit dem geschmolzenen Jodsilber (*a*) wurde auf das Tischchen *BB* gelegt, die etwas federnden Elektroden aufgelegt und schliesslich das Ganze mit einem dünnen Deckgläschen bedeckt. Nun wurde die Gebläseflamme *P* untergeschoben und erhitzt, bis das Jodsilber abermals schmolz und der kapillare Raum unter dem Deckgläschen sich hinreichend gleichmässig mit der Masse erfüllt hatte. Gewöhnlich wurde gleichzeitig von oben mit einer zweiten Gebläseflamme erhitzt, so dass das Deckgläschen weich wurde und sich möglichst dicht an die Unterlage anschmiegte. Um das Objektiv des Mikroskopes *G* vor Beschädigung durch die Gebläseflamme zu schützen, war dasselbe mit einer doppelwandigen Hülle aus dünnem Kupferblech umgeben, durch welche beständig ein Strom kalten Wassers hindurch floss. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde so bemessen, dass gerade keine Kondensation des von der Flamme aufsteigenden Wassers eintreten konnte. Dieser „Wasserschirm" wurde mittels zweier Spiralfedern an seitlichen Häkchen des Tubus angehängt und konnte somit leicht befestigt oder entfernt werden.

Durch Regulierung der Flamme *F* kann man erreichen, dass die Jodsilberschicht beliebig lange in geschmolzenem Zustande verharrt, und schliesst man nun den Strom für einen Moment, so scheidet sich an der einen Elektrode Silber in kristallinischem Zustande aus, an der anderen Seite Jod, welches sich in der Flüssigkeit löst und dieselbe tief braun färbt. Lässt man den Strom etwas längere Zeit hindurchgehen, so verbreiten sich die Silberdendriten rasch durch die ganze flüssige Masse bis zur positiven Elektrode, das ausgeschiedene Jod aber verflüchtigt sich grösstenteils, so dass nach Unterbrechung des Stromes die Silberdendriten sich nicht wieder auflösen.

Setzt man der Masse etwas Brom- oder Chlorsilber zu, so wird die Schmelztemperatur erniedrigt und der Versuch wesentlich erleichtert.

Die gebildeten Dendriten verlieren schon während ihrer Entstehung den Zusammenhang und zerfallen in kleine längliche

Stückchen. Es sei *G* (Fig. 28) ein solches Stückchen, welches sich in der flüssigen Masse zwischen den Elektroden *A* und *B* befindet. Es ist klar, dass dasselbe am Ende *a* wachsen, am Ende *b* sich auflösen muss und sich somit scheinbar in der Flüssigkeit verschieben muss. Da die Art des Fortwachsens von der Verteilung der Stromlinien, sowie auch von den relativen Lagen der Kristallachsen von denselben abhängt, so wird die äussere Form während der Verschiebung nicht immer dieselbe bleiben, sondern scheinbar bald Kontraktion, bald Dilatation erfahren. In der Tat sieht man diese Silberteilchen amöbenartig von der negativen zur positiven Elektrode, je nach der Stromintensität langsamer oder schneller fortkriechen und dabei beständig ihre Gestalt wechseln. Dreht sich nun ein solches Teilchen während seines Weges, so dass abwechselnd eine Richtung stärksten, dann schwächsten, dann wieder stärksten Kristallwachstums in die Richtung der Stromlinien fällt, so nimmt es abwechselnd gestreckte und winkelförmige Gestalt an, wie Fig. 29 andeutet.

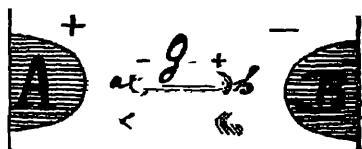



Fig 28.

Fig 29

Da also die Richtung des Fortschreitens nicht allein durch die Verteilung der elektrischen Stromlinien, sondern gleichzeitig durch die Kristallisationskraft bedingt ist, so bewegen sich die Teilchen keineswegs, wie man erwarten sollte, genau in der Richtung der Stromlinien, sondern schiessen infusorienartig im Zickzack hin und her, allerdings im allgemeinen die Richtung der Stromlinien einhaltend.

Ist die Stromstärke relativ gross, so wandern dichte Schwärme solcher Silberteilchen von der Kathode zur Anode, indes nicht gleichmässig, sondern pulsierend in der Art, dass dichte und dünne Schwärme miteinander abwechseln (Fig. 30).

Fig 30

Wird dem *AgJ AgCl* (oder *AgBr*) beigemischt und die Temperatur so weit erniedrigt, dass die Masse zu erstarren beginnt und sich wieder zwischen den Silberteilchen Kristalle bilden, so bleibt beim Durchgang des Stromes die Umgebung jener Silberteilchen

flüssig. Schliesslich erscheint die Masse als Aggregat fester Teilchen, zwischen welchen sich sehr schmale, zusammenhängende Kanale befinden, in welchen die Silberteilchen wie gewohnlich fortkriechen (Fig. 31).

Fig 31.

Erhöht man die Stromstärke, so verbreitern sich die Kanäle, ja man kann leicht die ganze Masse einzig durch den galvanischen Strom wieder zum Schmelzen bringen. Bei sinkender Stromintensitat tritt wieder Erstarrung ein. Hält man die Stromintensität (bei rasch alternierender Stromrichtung) auf gleicher Höhe, so kann man die Erstarrung völlig hindern, indem die durch den Strom erzeugte Wärme die Wärmeabgabe nach aussen fortwährend kompensiert.

Elektrolyse des festen, regulären Jodsilbers.

Lässt man die Temperatur des geschmolzenen Jodsilbers so weit sinken, dass Erstarrung in Form regulärer Kristalle eintritt, also die rote Farbe der Masse in ein intensives Gelb ubergeht, und sendet nun einen Strom hindurch, so sieht man alsbald ebenso wie bei der geschmolzenen Masse sich Silber, resp. Jod ausscheiden, und zwar erscheint das Jod wieder gelost als verwaschene braune Zone um die Anode, nicht in Form von Kristallen (Fig. 32).

Fig. 32

Der Strom ist indes nur von kurzer Dauer, das Wachstum der Silberdendriten wird immer langsamer und hört bald ganz auf. Kehrt man den Strom wiederholt um, so erfüllt sich das ganze Gesichtsfeld mit Silberdendriten, resp. vereinzelten Silberteilchen, welche je nach der Richtung des Stromes vorwärts oder rückwärts kriechen. Eigentümlich ist bei dieser Elektrolyse der Umstand, dass das ausgeschiedene Jod sich löst, während doch das Jodsilber kristallisiert ist und in einem Kristall, abgesehen von den quellbaren Metalloïden, Lösung unmöglich ist. Um über die Natur dieser Lösung näheren Aufschluss zu erhalten, liess Lehmann die Versuchstemperatur so weit sinken, bis das Jodsilber sich in die gewöhnliche hexagonale Form umwandelte. Da die Platinelektroden die Wärme schneller fortleiten als das Glas, stellt sich an diesen zuerst die niedrigere

Fig 33.

Temperatur her, und man sieht die weissen hexagonalen Kristalle von den Elektroden aus wachsen. An der Anode gewährt der Vorgang den in Fig. 33 dargestellten Anblick.

Man sieht hierbei deutlich, wie die braune Zone des gelösten Jods von den anschiessenden Kristallen rasch fortgeschoben wird und allmählich gänzlich verschwindet. Lässt man durch Erwärmung die Umwandlung rückwarts gehen, so färbt sich die ganze Masse rein gelb und jede Spur von Jod ist verschwunden. Die Umwandlung des Jodsilbers in die hexagonale Form ist von einer betrachtlichen Ausdehnung begleitet, so dass Kapillarrohre, in denen die Umwandlung vor sich geht, zersprengt werden Die gleiche Erscheinung macht sich unter dem Mikroskop dadurch bemerkbar, dass das Deckgläschen gehoben wird, indem die hexagonale Schicht höher ist als die gelbe Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass das Jod nicht in dem festen Jodsilber gelöst ist, sondern sich in einer sehr dünnen, flüssigen Schicht befindet, welche das feste Jodsilber bedeckt. Bei genauer Beobachtung konnte in der Tat die Existenz der flüssigen Schicht ermittelt werden. Lehmann hält dieselbe eventuell fur eine Verbindung des Jodsilbers mit der Glassubstanz.

In der Nähe der Silberdendriten an der Kathode zeigt sich eine eigentumliche Veränderung der Masse. Ist das Jodsilber durch Erwarmung aus dem hexagonalen in den regulären Zustand übergeführt, so zeigt es sich erfüllt von zahlreichen kleinen Hohlräumen, die bei der Kontraktion übrig bleiben (siehe Fig. 34).

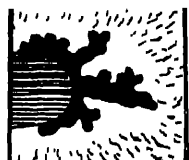



Fig. 34.

Beginnt der Strom zu zirkulieren, so sieht man die *Ag*-Dendriten entstehen und um jeden Dendriten einen klaren Hof, in dem die Vakuolen verschwunden sind. Ausserdem zeigt sich (anfangs) eine deutliche Verschiebung der Masse, das wachsartig zähe Jodsilber wird vorgeschoben, es zieht sich aber bald in seine frühere Lage zurück bei Umkehrung des Stromes und beim Verschwinden der Silberdendriten. Jetzt entstehen die Hohlräume aufs neue und in verstärkter Anzahl (siehe Fig. 35).

Durch die Verschiebung wird das Deckgläschen abgehoben, so dass ein System von Newton-Ringen entsteht (Fig. 36).

Fig. 35.

Fig. 36.

Kehrt man nun den Strom um, so schiessen ganz ähnlich wie

beim flüssigen Jodsilber bald Schwärme von Silberteilchen, je nach der Richtung des Stromes, bald hierhin, bald dorthin. Eine Deformation des Jodsilbers durch diese Silberteilchen ist nicht mehr zu beobachten, und schon die Schnelligkeit ihrer Bewegungen weist darauf hin, dass sie sich nicht in der Masse, sondern auf derselben bewegen, in dem kapillaren lufterfüllten Raum zwischen dem Deckglas und dem Jodsilber. Sobald bei sinkender Temperatur Umwandlung in die hexagonale Form eintritt, hört die Bewegung auf. Hindert man die Umwandlung durch Vermischen des Jodsilbers mit etwas Chlor oder Bromsilber, so dauert die Wanderung der Silberteilchen auch bei niedrigerer Temperatur noch lange fort.

Dass tatsächlich die Silberteilchen nicht in, sondern auf dem festen Jodsilber fortkriechen, ergibt sich auch aus ihrem Verhalten gegenüber zufällig eingeschlossenen Luftbläschen, und es gelang Lehmann hierdurch, dies völlig genau nachzuweisen.

Die wachsenden Silberfäden üben eine beträchtliche Kristallisationsarbeit aus, heben das Deckglas ab, verbiegen sich u. a. m. Auch Sprengwirkungen machen sich bemerkbar, letzteres ist namentlich bei Anwesenheit von Bromsilber besonders gut zu bemerken. Hierbei bildet sich eine leichter schmelzbare Mischung, welche flüssig ist, wenn der andere Teil der Masse bereits erstarrt ist. Die Silberteilchen kriechen dann in den Spalten zwischen den Teilchen fort und erweitern dieselben derart, dass die einzelnen Körner isoliert werden und nur durch die Silberfäden miteinander in Verbindung stehen. Das Ganze gleicht schliesslich einem Ameisenhaufen, alles bewegt sich durcheinander, und kaum hat ein Körnchen einen Haltepunkt gefunden, so wird es bei Umkehr des Stromes wieder fortgeschleudert. Fig. 37 zeigt zwei Luftblasen, welche ursprünglich durch einen Streifen festen Jodsilbers getrennt waren. Dieser Streifen ist jetzt gerade in Auflösung begriffen, man sieht die Silberfaden sich hindurchschlängeln und die einzelnen Korner auseinander treiben.

Fig. 37

Elektrolyse einer geschmolzenen Jodsilberlösung zwischen Elektroden von festem Jodsilber.

Diesen interessanten Spezialfall der Elektrolyse geschmolzener Salze konnte O. Lehmann („Wiedem. Ann. d. Physik“, Bd. 24, S. 24) ebenfalls unter dem Mikroskop realisieren und beobachten.

Da reguläres Jodsilber den Strom leitet, so musste es möglich sein, Elektroden aus demselben herzustellen. Wäre nun eine Flüssigkeit bekannt, welche Jodsilber als elektropositiven Bestandteil enthält, so würde beim Durchgang des Stromes die eine Elektrode fortwährend wachsen, die andere sich auflösen, die Flüssigkeit würde scheinbar von der Kathode zur Anode wachsen, etwa so, wie in den vorher (Seite 145) beschriebenen Versuchen die Silberteilchen.

O. Lehmann konnte nun eine derartige Flüssigkeit von unbekannter Konstitution in der Tat in der farblosen, flüssigen Schicht auffinden, die sich zuweilen in den geschmolzenen Jodsilberpräparaten vorfindet (siehe Seite 147)

Befindet sich eine kleine Blase dieser farblosen Flüssigkeit in dem gelben Jodsilber eingeschlossen, so sieht man dann dieselbe entgegengesetzt der Richtung der Silberfäden fortwandern. Sind in einem Präparat zahlreiche solcher Bläschen und Silberfäden vorhanden, so ist der Kontrast der Wanderung auffällig. Alle Silberteilchen wandern in einem Sinne fort, alle Bläschen im andern. Kehrt man die Stromrichtung um, so geschieht dies in gleicher Weise bei den wandernden Teilchen, und bei vielfacher Wiederholung wird durch das Hin- und Herschieben der Bläschen die Masse derart durchfurcht, dass die einzelnen Kristalle völlig ihre Form und Struktur verlieren und sich das Ganze in ein sehniges Aggregat verwandelt. Die Sehnen haben dabei die Richtung der Stromlinien und erscheinen um jede Luftblase abgelenkt (Fig. 38). + —

Fig. 38.

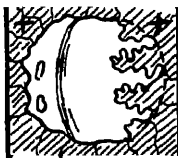



Fig. 39.

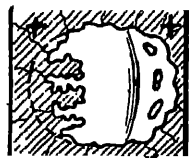



Fig. 40.

In einer grösseren Blase weisser Flüssigkeit gewinnt der Vorgang den Anschein, als ob das Jodsilber jeweils auf der negativen Seite schmelze, auf der positiven erstarre (Fig. 39 u. 40).

Dass das Flüssigwerden am negativen Pole keine wirkliche Schmelzung ist, sondern wahrscheinlich auf Lösung des Jodsilbers in der weissen Flüssigkeit in zwei verschiedenen Mengenverhältnissen beruht, geht mit Sicherheit daraus hervor, dass diese Lösung heller gelb gefärbt ist, als das feste Jodsilber, während das geschmolzene viel dunkler, geradezu rot erscheint.

Bei starker Temperaturerniedrigung (auf etwa 200 °) erstarrt die farblose Flussigkeit zu sechsstrahligen Kristallen, wie z. B. Fig. 41 zeigt, welche einen in einer Luftblase enthaltenen Tropfen dieser Flussigkeit darstellt

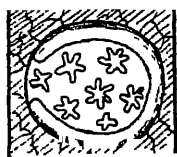



Fig 41

O. Lehmann fasst als Hauptresultat seiner Untersuchungen folgendes zusammen:

Regular kristallisiertes Jodsilber vermag den Strom in der Weise zu leiten, dass Silber in der Richtung des negativen Stromes hindurchwandert, ohne dadurch die Struktur der Kristalle zu stören. Es kann auch selbst als Elektrode dienen und sich elektrolytisch ausscheiden, erleidet aber dabei eine Streckung in der Richtung der Stromlinien.

2. Über die Wanderung der Ionen bei geschmolzenem und festem Jodsilber.

Das Wandern der Ionen bei geschmolzenem und bei festem Jodsilber konnte von O. Lehmann (Wied. Ann. 38 [1889], 396) nach der von ihm ausgearbeiteten Methode der mikroskopischen Untersuchung der Elektrolyse geschmolzener Salze (siehe Seite 113) beobachtet und festgestellt werden.

An dem Apparat war nur eine Abänderung angebracht, welche den Zweck hatte, den Beobachter etwas mehr vor den aufsteigenden heissen Flammengasen zu schützen. Dies geschieht dadurch, dass die Flamme durch eine innen mit einer dicken Lage von Asbest ausgekleidete Messingröhre dem Praparat zugeführt und ein weiterer Wasserschirm angebracht wird.

Das wesentlichste Resultat der früheren Untersuchungen O. Lehmanns (siehe Seite 150), dass bei der Elektrolyse des festen Jodsilbers **nur das Silber** (in der Richtung des positiven Stromes) **wandert**, konnte durch diese Untersuchungen von O. Lehmann bestätigt werden.

Zur Beobachtung kamen folgende Fälle.

1. Fall. Ein Silberkristall befindet sich ringsum dicht eingeschlossen in regulär kristallisiertes Jodsilber. Dieser Fall lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen (siehe Fig. 42). In der Figur ist das Silber als Molekular-Aggregat dargestellt durch die dichtgedrängten Atome in der Mitte, während die beiden Molekulreihen rechts und links die Jodsilbermasse bedeuten. Lässt man den Strom so lange hindurchgehen, bis ein Silberatom sich gerade um einen Molekülabstand im Jodsilber verschoben hat, und zwar so, dass

in der Figur die positive Elektrizität von links nach rechts geht, so hat sich (*b*) links das Silberatom Nr. 5 vom Jodsilber abgelöst und an den Silberkristall angesetzt, während letzterer rechts ein Atom abgegeben hat und sich seiner ganzen Ausdehnung nach um einen Atomabstand im Sinne des Pfeiles verschoben hat. Von festem, regulär kristallisiertem Jodsilber dicht umschlossene Silberkristalle

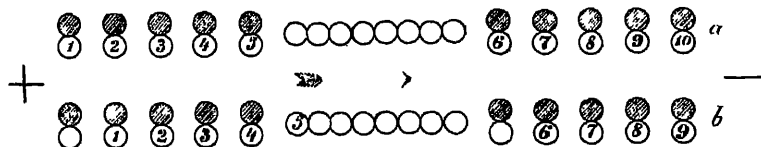



Fig 42.

müssen sich also im Sinne des positiven Stromes (relativ zu der festen Masse scheinbar stehen bleibend) verschieben oder es muss, falls man sie daran hindert, das Jodsilber so deformiert werden, wie

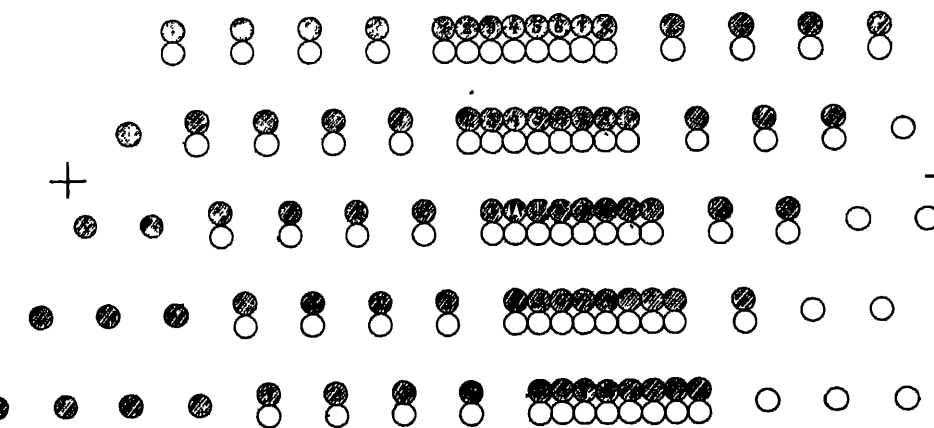



Fig. 43.

es einem Drucke von dem negativen Ende der Silberkristalle und und einem Zuge von dem positiven entspricht. Beides wird durch die Beobachtung bestätigt, wenn man ein Silberteilchen in geschmolzenes Jodsilber einbringt, dieses in der regulären Modifikation erstarren lässt und dann den Strom durchsendet.

2. Fall. Ein Jodsilberkristall befindet sich inmitten eines Schmelzflusses von Jodsilber. Durch den Schmelzfluss wird der Strom geleitet. Die Wanderung der Ionen wird in diesem Falle durch folgendes Schema dargestellt (siehe Fig. 43). Hierbei ist vorausgesetzt, dass in dem geschmolzenen Jodsilber beide Ionen

wandern, und zwar das Jodion rascher als das Silberion, während in dem festen Jodsilber nur das Silber wandert. Ferner ist vorausgesetzt, dass die Molekularabstände im festen Jodsilber geringer als im flussigen (in der Figur sind dieselben = Null gesetzt).

Hierbei ist nun zweierlei bemerkenswert. Die Wanderung der Ionen kann nur dann ungestört vor sich gehen, wenn die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Silberatome im Kristall bewegen, dieselbe ist, wie diejenige, mit welcher sie im Schmelzfluss fortwandern. Wäre dies nicht der Fall, würden z. B. die Silberionen im Schmelzfluss langsamer wandern, als die Silberatome im Kristall (oder umgekehrt), so wurde auf der einen Seite des Kristalles ein leerer Raum, auf der anderen Seite eine Verdichtung entstehen müssen, und hierdurch wurde des weiteren eine Strömung der Flüssigkeit um den Kristall herum eintreten.

Der Kristall selbst kann nicht unverändert in seiner Lage bleiben, sondern er muss mit gleicher Geschwindigkeit, mit welcher sich die Silberatome bewegen und in gleicher Richtung in der Flüssigkeit scheinbar fortkriechen, wobei indessen seine Silberatome fortwährend wechseln und nur die im Innern enthaltenen Jodatome ihre Plätze unverandert beibehalten. Die Beobachtungen lehren in der Tat, dass ein solches Fortkriechen der Jodsilberkristalle in dem Schmelzfluss ohne Stromungserscheinungen in letzterem stattfindet. Solange die Kristalle durch homogene Stromfelder wandern, bleibt die Form derselben unverändert erhalten, da aber, wo das Stromfeld unhomogen wird, also die Stromdichte sich ändert, erleidet sie diesen Änderungen entsprechende Verzerrungen. So wird leicht die Täuschung hervorgerufen, als ob eine mechanische Deformation der Kristalle in der Richtung der Kraftlinien stattfände.

In Fig. 44 ist versucht, eine Darstellung der Erscheinung zu geben, wie sie sich gestaltet, wenn nahezu die ganze Masse erstarrt ist. In Fig. 45 sind die Grenzen der einzelnen Kristallindividuen vor der Verschiebung voll und nach der Verschiebung punktiert gezeichnet.

3. Fall. Ein Jodsilberkristall befindet sich inmitten von „Jodsilberlösung“. —

Durch rasch wiederholte Änderung der Stromrichtung kann man bewirken, dass die feinen Jodsilberdendriten am linken Rande des Präparates (siehe Fig. 44) bis auf einzelne frei schwimmende Reste zerstört werden. Sind dieselben nicht allzu klein, so wachsen sie am positiven Ende und schmelzen am negativen ab.

Das Wachsen erklärt sich dadurch, dass infolge der Elektrolyse des Jodsilberkristalles sich an dem positiven Ende desselben Silber-

fäden herausschieben müssen, und dass diese Silberdendriten, weil das Jodsilber nicht Elektrode, sondern Elektrolyt ist, sich mit dem ausscheidenden Jod wieder zu Jodsilber verbinden.

In einer Lösung von geschmolzenem Jodzink lässt sich das Wandern eines Jodsilberkristalles noch besser beobachten. Die Erscheinungen lassen erkennen, dass die Wanderung der Ionen in dieser geschmolzenen Lösung ebenfalls wie in dem reinen Schmelzfluss erfolgt.

4. Fall. Ein Jodsilbertropfen ist isoliert inmitten in der „Jodsilberlösung". Ist der Tropfen nur klein, so zeigt sich kein merk-

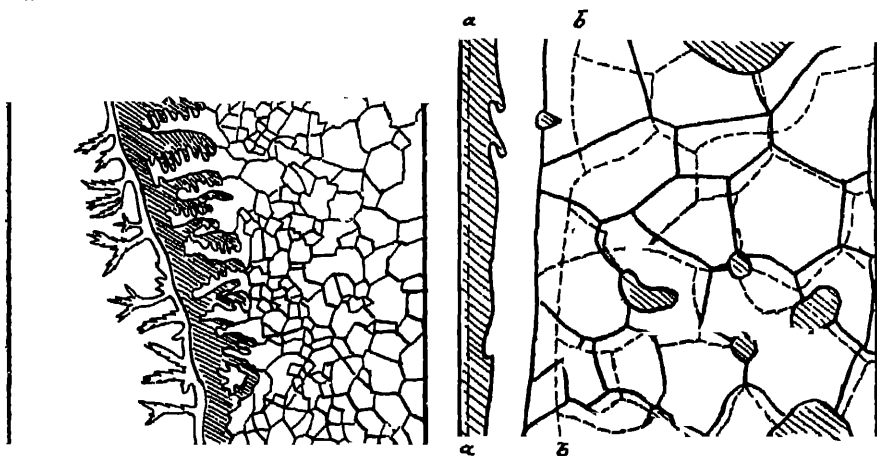



Fig. 44. Fig. 45.

licher Einfluss des Stromes, insbesondere auch keine Verschiebung des Tropfens. Grössere Tropfen geraten in lebhafte Bewegung, indem sich an dem positiven Teile der Oberfläche Hervorragungen bilden, wie beim linken Rande von Fig. 45, und zwar schon bei sehr geringer Stromintensität. Bei Umkehr des Stromes ziehen sich dieselben sofort wieder zurück und die Oberfläche glättet sich. Diese Änderungen sind zurückzuführen auf Änderungen in der chemischen Zusammensetzung, welche sich durch Änderung der Färbung und des Erstarrungspunktes kund gibt.

5. Fall. Festes Glas als Scheidewand beiderseits an geschmolzenes Jodsilber angrenzend.

Dieser Fall kann leicht realisiert werden, wenn man das Präparat so weit erhitzt, dass Objektträger und Deckglas erweichen und man sie dann in der Mittellinie zwischen beiden Elektroden mittels einer Präpariernadel zusammendrückt, so dass sie dort miteinander verschmelzen und nun die die Platinelektroden umgebenden Jodsilber-

massen durch die Lötstelle vollständig voneinander geschieden sind. Die Jodsilbermassen dienen nunmehr hinsichtlich der Elektrolyse des Glases als Elektroden.

3. Wanderung der Ionen bei der Elektrolyse des erhitzten Glases und Quarzes.

Ein äusserst interessantes Streiflicht auf die Überführungsverhältnisse wirft die von Warburg („Wiedem. Ann. d. Phys.", Bd. 21, S. 622, 1884) untersuchte Elektrolyse des erhitzten Glases (siehe Teil I „Glas", S. 190, und Teil II „Leitvermögen"). Das elektrolysierte Glas verändert weder äusserlich seine Durchsichtigkeit, noch in Dünnschliffen untersucht seine optischen Eigenschaften, auch wenn $^6/_7$ des im Glase ursprünglich vorhandenen Natriums durch neues Natrium durch Elektrolyse ersetzt worden waren. Warburg untersuchte auch, ob das Glas während der Elektrolyse eine Volumveränderung erleidet, resp. ob eine Verschiebung des Elektrolyten eintritt Hierzu diente nebenstehender Apparat (Fig. 46). In das zu elektrolysierende Glasrohr A war ein zweites I eingeschmolzen, so dass ein Zwischenraum von etwa 1 mm zwischen den Gläsern blieb. Das erste Glas setzte sich in einem Ansatz F fort, der an seinem oberen Ende innen und aussen abgeschliffen war. Aussen konnte das innen abgeschliffene Gefäss G aufgesetzt werden und innen der kapillar.durchbohrte, aussen abgeschliffene Stopfen S. Mittels des Gefässes G wurde der Apparat mit destilliertem Quecksilber gefüllt, während G mit der Quecksilberluftpumpe verbunden war, wurde das Quecksilber ausgekocht. Der Apparat wurde sodann in schmelzendes Eis gebracht, der Stöpsel S eingebracht, so dass das Quecksilber mit dem Ende der kapillaren Bohrung abschnitt. Durch Wägung bei O konnte solcherart die Kapazität des Gefässes in Quecksilbergewicht ausgedrückt werden. Die Versuche ergaben, dass eine Fortschiebung der Glasmasse durch die Elektrolyse nicht stattfindet. Ob innerhalb des Glases eine Fort-

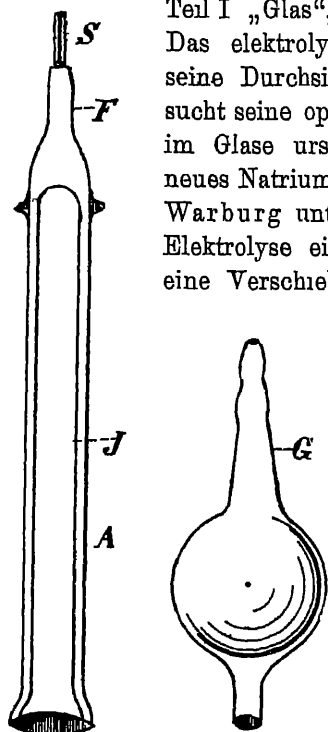



Fig. 46.

schiebung des Natriumsilikates stattfindet, das nach den Untersuchungen von **Warburg** wesentlich die elektrolytische Leitung im Glase besorgt, konnte nicht ermittelt werden. **Warburg** zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass bei der Elektrolyse des Glases zwischen Natriumamalgam-Elektroden nichts anderes vor sich geht, als dass die im Glase vorhandenen Natriummolekule durch andere ersetzt werden. Wenn das Silikation im Glase wandern würde, so musste sich nach der Elektrolyse an der Anodenseite des Glases eine Schicht von Natriumsilikat vorfinden, was aber nicht der Fall ist. **Warburg** kommt demgemäss zu dem sehr interessanten Schlusse, dass bei der Elektrolyse des Glases **ausschliesslich die Kationen wandern, während die Anionen still stehen.** Die Beweglichkeit der Anionen im Glase ist also im Verhältnis zu der der Kationen ausserordentlich gross.

Bei weiteren Untersuchungen über die Elektrolyse des erhitzten Quarzes kam **Warburg** in Gemeinschaft mit **Tegetmeier** („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 35, S. 455 [1888], siehe Teil I, S. 150) zu dem Resultate, dass in dem Quarze eine Losung von Natriumsilikat vorhanden ist, durch welche sich Natrium hindurchelektrolysieren lasst, ohne dass die Struktur des Quarzes hierdurch geändert wird. Infolgedessen nehmen sie an, dass auch hier lediglich das Kation an der Wanderung beteiligt ist, während das Anion still steht.

F. **Tegetmeier** („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 41, S. 18 [1890], diese Monographie S. 104) setzte dann diese Arbeiten fort und untersuchte insbesondere den Fall, dass Lithium in ein Natriumglas elektrolytisch eingeführt wurde, das überdies etwas kalihaltig war. Dieser Fall gestaltete sich in Rücksicht auf die Wanderungsverhältnisse ganz besonders interessant.

Die Analyse des benutzten Glases ergab ursprünglich in 100 Gewichtsteilen: 2,36 g Kali und 13,11 g Natron. In dem durch den elektrolytischen Vorgang gebildeten Lithionglase waren enthalten in 100 Gewichtsteilen: 2,44 g Kali, 4,26 g Lithion und 5,34 g Natron. Um diese Zahlen miteinander vergleichen zu konnen, muss man bedenken, dass 100 Teile des Glases nach der Elektrolyse nicht 100 Teilen vor der Elektrolyse entsprechen. Vielmehr ist bei der Elektrolyse an Stelle des ausgetretenen Natriums eine äquivalente Menge Lithium eingetreten, wodurch das Gewicht des Glases verändert wird. Es entsprechen nun 4,26 g Lithion 8,8 Natron. Die Differenz dieser beiden Zahlen gibt die Anzahl von Gramm an, die 100 Gewichtsteile Glas nach der Elektrolyse hinzugefügt werden müssen, damit dieselben 100 Gewichtsteilen Glas vor der Elektrolyse ent-

sprechen. Es muss also auch, vorausgesetzt, dass Kalium nicht elektrolytisch wandert, in 100 Gewichtsteilen Glas nach der Elektrolyse mehr Kalium gefunden werden, als in 100 Gewichtsteilen vor der Elektrolyse, wie dies die Analyse auch bestätigt. Die berechnete Zunahme des Kaligehaltes beträgt nach folgendem Ansatze

$$100 : 2{,}36 = 104{,}54 : x; \quad x : 0{,}11 \text{ g}$$

die gefundene Zunahme 0,08 g, was entsprechend der geringen zur Analyse kommenden Menge übereinstimmt. Hieraus ziehen Warburg und Tegetmeier folgende interessante Schlüsse:

1. Das Kalium wandert in dem Glase nicht merklich elektrolytisch.
2. Nicht alles Natrium, das in dem Glase vorhanden ist, nimmt an der Elektrolyse teil.

Bezüglich des letzteren Punktes zieht Tegetmeier mit Recht die Dissociationstheorie von Arrhenius zur Erklärung heran. Warburg und Tegetmeier stellten ferner noch fest, dass Calcium, Magnesium, Aluminium, Zink, Zinn, Wismut, Gold nicht durch das Glas wandern.

4. Elektrolytische Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel.

Über die elektrolytischen Erscheinungen an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel liegt eine Arbeit von Nernst und E. H. Riesenfeld vor („Zeitschr. f. Elektrochem.“, Bd. 7, S. 645 [1901]). Wenngleich diese Erscheinungen in dieser Arbeit ausschliesslich an Lösungen studiert werden, so ist doch die hier entwickelte Theorie vielleicht geeignet, auch einmal entsprechende Erscheinungen bei geschmolzenen Salzen zu erklären oder deren Erklärung anzubahnen. Es sei daher diese Arbeit hier angeführt.

Der Übertritt der Elektrizität aus einer Flüssigkeit zur Elektrode erfolgt, wie bekannt, in der Weise, dass dasjenige Ion, welches den Elektrizitätstransport in der Flüssigkeit vermittelt, an der Elektrode abgeschieden wird. Wenn hingegen in einem Leiter zweiter Klasse der Elektrolyt von einem Lösungsmittel in das andere übergeht, so müssen die Verhältnisse etwas anders liegen, indem das Ion durch das Medium, in welchem es gelöst ist, in seiner Beweglichkeit beeinflusst wird. Indem nun an der Grenzfläche zweier Lösungsmittel das sich durch die Flüssigkeit bewegende Ion sprungweise seine Beweglichkeit ändert, und zwar Anion und Kation wohl in verschiedener Weise, so müssen hierbei Erscheinungen besonderer Art auftreten. Die Erscheinung lässt sich etwa in folgender Weise verwirklichen. Man füllt das untere Ende eines U-Rohres (Fig. 47)

mit Phenol und schichtet hierüber in beiden Schenkeln Wasser. Ferner verteilt man zwischen beiden Stoffen als Elektrolyten Jodkalium, so dass im System Gleichgewicht herrscht. Zur Elektrolyse werden in die mit Wasser gefullten Schenkel des U-Rohres zwei Platinelektroden eingetaucht. Im Innern der Losungsmittel kann durch Ionenwanderung keinerlei Veränderung vor sich gehen, wohl aber an den Grenzen der beiden. Nennt man die Überführungszahl des Elektrolyten in Bezug auf das Kation in dem einen Lösungsmittel (z. B. Wasser) n_1 in dem andern (z. B. Phenol) n_2 und schickt während einer gewissen Zeit $1 F = 96540$ Coulombs durch den Trog, so geschieht an der Grenzfläche folgendes:

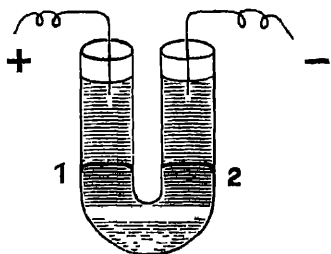



Fig. 47.

es wandern hinzu n_1 mol Kation
„ „ „ $1 - n$ „ Anion,
es wandern fort n_2 „ Kation
„ „ „ $1 - n_1$ „ Anion,
mithin bleiben $n_1 - n_2$ mol Kation
„ „ $n_1 - n_2$ „ Anion,
also $n_1 - n_2$ mol neutrale Verbindung

An der Grenzfläche 2 gilt eine anologe Rechnung:

es wandern hinzu n_2 mol Kation
„ „ „ $1 - n_1$ „ Anion,
es wandern fort n_1 „ Kation
„ „ „ $1 - n_2$ „ Anion,
mithin bleiben $n_2 - n_1$ mol Kation
„ „ $n_2 - n_1$ „ Anion,
also $n_2 - n_1$ mol neutrale Verbindung.

Der Vorgang verläuft also so, dass an der einen Grenzfläche eine Konzentrationsvermehrung eintritt, die gerade so gross ist, wie die Konzentrationsverminderung, welche an der anderen Grenzfläche sich ausbildet. An welcher Fläche die Vermehrung oder Verminderung eintritt, hängt ab von der relativen Grösse der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in beiden Lösungsmitteln. Durch Beobachtung des Sinnes der Konzentrationsänderung an einer der Grenzflächen kann man auf das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in den beiden Lösungsmitteln schliessen.

Bei Verwendung von gefärbten Elektrolyten kann man sich durch den blossen Augenschein von der Konzentrationszunahme, resp. Abnahme an den Grenzflächen überzeugen. Das Konzentrationsverhältnis in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche ist durch den Verteilungssatz bestimmt. Ferner ist bei konstanter Stromstärke die in der Zeiteinheit von der Grenzfläche hinzu oder von ihr fortgeführte Menge des Elektrolyten konstant. Diese beiden Ansätze geben die Grenzbedingungen zur Integration der Fickschen Diffusionsgleichung:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2},$$

die man für jede der beiden Lösungen aufstellen kann. Ist das Verteilungsverhältnis linear, so ist die Integration durchführbar (W. Nernst und E. H. Riesenfeld, „Göttinger Nachrichten", 1901, Heft 1). Die Lösung gibt über die in jedem Querschnitt des Flüssigkeitszylinders zu jeder Zeit herrschende Konzentration Aufschluss.

Die von der Grenzfläche nach beiden Seiten fortdiffundierenden Mengen sind von der Zeit unabhängig. Das Verhältnis dieser Mengen ist $\frac{m_1}{m_2} = k \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$, worin m_1 und m_2 die in Lösungsmittel 1, resp. 2 hineindiffundierenden Mengen D_1 und D_2 die Diffusionskoëffizienten in beiden Lösungsmitteln und k den Verteilungskoëffizienten des Elektrolyten zwischen beiden bedeutet. Ist $k \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ gross gegen 1, so tritt eine ausserordentliche Vereinfachung ein. Es wird in diesem Falle m_2 sehr klein gegen m_1 und man kann m_2, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, gänzlich vernachlässigen. Die gesamte an der Grenzfläche auftretende Konzentrationsänderung wird dann so gut wie quantitativ in das eine Lösungsmittel hineindiffundieren. In dem Falle Jodkalium zwischen Wasser und Phenol verteilt wird $K = 12$ und $\frac{\sqrt{D_1}}{\sqrt{D_2}} = 3$, es diffundiert also mehr als 97 % der gesamten Konzentrationsänderung in die wässerige Schicht.

Da die Konzentrationszunahme der an der Kathode benachbarten Trennungsfläche n_2 bis n_1 g/Äq. beträgt an der Kathode aber unter diesen Umständen eine Konzentrationsabnahme von 1 bis n_1 g/Äq. stattfindet, so kann man durch Bestimmung der Konzentrationsänderung der die Kathode umspülenden, wässerigen Lösung die Überführungszahl des Jodkaliums in Phenol ermitteln, und es muss dieselbe von den Versuchsbedingungen in weiten Grenzen unabhängig sein.

5. Bestimmung der Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares.

Der Gedanke, die Uberfuhrung bei der Elektrolyse von Mischungen geschmolzener Salze zu suchen, ist naheliegend. Als R. Lorenz und Helfenstein in dem „Kapselapparate" die Erfüllung des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze nachgewiesen hatten (siehe S. 93), lag der Gedanke nahe, auch Versuche auszufuhren, ob sich mit diesem Apparate die Überfuhrung finden lassen würde Allein, diese Versuche scheiterten. Man fand wohl unter Umstanden nach der Elektrolyse in den Elektrodenkapseln Konzentrationsunterschiede, allein mit Sicherheit waren dieselben nicht nachgewiesen.

Zu dem gewünschten Ziele gelangten R. Lorenz und G. Fausti („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 10, S. 630 [1904]), als sie den Tonzellenapparat anwendeten, der in der Arbeit von R. Lorenz und A. Helfenstein (siehe S. 100) beschrieben ist. Der Tonzellenapparat befand sich bei diesen Versuchen in einem elektrisch geheizten Ofen, der als Thermostat diente. Als Elektrolyt dienten Mischungen, von Bleichlorid mit Kalium- und Natriumchlorid. Bei den ersten Versuchen, welche lediglich die qualitative Feststellung der Überfuhrung zum Zweck hatten, kamen Dreisalzgemische zur Anwendung, bei den späteren, Mischungen von Bleichlorid mit Kaliumchlorid. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt:

Zwei Tonzellen wurden leer gewogen, hierauf mit dem vorher umgeschmolzenen und dann gepulverten Salzgemisch gefullt, dann in einen Porzellanbecher hineingestellt, der sich in dem Schmelzofen befand. Der Porzellanbecher wurde ebenfalls mit dem trockenen Salzgemisch angefüllt. Jetzt wurde alles niedergeschmolzen, und nachdem dies geschehen war, wurden die Diaphragmen in heissem Zustande herausgenommen, auf einer Tonplatte erkalten gelassen, an der Oberfläche mit einer Glasschaufel gereinigt, dann in den Exsikkator gestellt und hierauf mit dem erstarrten Inhalt abermals gewogen. Nachdem dies alles geschehen, wurden die Tonzellen wieder in den Porzellanbecher hineingestellt, aus welchem die Schmelze nach dem Abkuhlen entfernt worden war. Dieselbe wird nun ebenfalls wieder in den Porzellanbecher hineingebracht und das Ganze nunmehr abermals geschmolzen. Zweck dieser Operationen ist, einerseits die Mengen Substanz im Kathoden- und Anodenraum bestimmen zu können, anderseits den Versuch so vorzubereiten, dass bei der nachfolgenden Elektrolyse das Niveau der Schmelze in den Tonzellen

und im Porzellanbecher gleich hoch steht. In die Tonzellen tauchten als Elektroden zwei Kohlenstifte ein, an denen Blei und Chlor zur Abscheidung gelangten. Die Elektroden waren vorher schon in die Salzschmelze eingetaucht worden, um sie mit derselben zu imprägnieren. Nachdem der Strom eine Zeit lang (etwa 10 Minuten mit 1,5 bis 2 Amp.) geschlossen war, wurden die Elektroden herausgezogen, rein abgestreift und ferner die Tonzellen in heissem Zustande aus der Schmelze herausgenommen, wie oben behandelt und schliesslich gewogen. In den Stromkreis war ein Kupfercoulombmeter eingeschaltet, um die ausgeschiedene Menge zu kontrollieren. Die Analyse des Kathodenraumes wurde in der Weise ausgeführt, dass der Inhalt des Diaphragmas durch Zerschlagen desselben gewonnen wurde. Die Masse wurde gepulvert und in ein Wagegläschen gebracht, bei 200° getrocknet und im Exsikkator stehen gelassen. Die Bleibestimmung wurde ausgeführt, indem ein abgewogener Teil der Masse in heissem Wasser in Lösung gebracht wurde, das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag mit Salpetersäure gelöst und das Blei als Sulfat gewogen wurde. Im Filtrat wurde die Kaliumbestimmung durchgeführt, indem in einer Platinschale abgedampft wurde. Die erhaltenen Bleireguli wurden ebenfalls gewogen. Die Menge des abgeschiedenen Bleis ergab sich in Übereinstimmung mit den Angaben des Kupfercoulombmeters. In dem erhaltenen Blei konnte Kalium nicht gefunden werden.

Es wurden mehrere Versuchsreihen ausgeführt.

Reihe 1.

In dieser Reihe sollte nur der qualitative Nachweis der Überführung erbracht werden. Zur Elektrolyse kam eine vorher geschmolzene Mischung gleicher Äquivalente von *Na Cl* und *KCl* mit wenig $PbCl_2$. Es wurde nur der Kathodenraum untersucht und hierin nur Bleibestimmungen ausgeführt. Es ergab sich bei allen Versuchen ein Verlust an Blei, der grösser war, als die ausgeschiedene Menge. In Tabelle I sind einige dieser Resultate zusammengestellt. Hier bedeutet a die ausgeschiedene Menge Blei an der Kathode in Gramm, m_1 die Menge Blei vor der Elektrolyse im Kathodenraum, m_2 dieselbe nach der Elektrolyse, v den Verlust.

Tabelle I.

	a	m_1	m_2	v
1.	1,3596	5,7290	3,8752	1,8538
2.	0,7086	3,0270	1,8710	1,1560
3.	0,8988	4,5060	2,7090	1,7970
4.	0,9671	2,9746	1,6734	1,3010

Hieraus ist zu ersehen, dass bei dieser Elektrolyse tatsächlich das Blei auswandert. Wir vermuteten anfangs Versuchsfehler, doch lehrten auch spätere Versuche dasselbe.

Reihe 2.

Da hiernach die Existenz eines Doppelsalzes im Schmelzflusse nicht unwahrscheinlich war, so musste die Überführung des Alkalis bestimmt werden. Hierzu war das Trippelsalz zu kompliziert, man durfte bei einer Mischung aus nur zwei Salzen leichter übersehbare Verhältnisse erwarten. Es wurden daher Versuche mit einer Mischung aus viel KCl und wenig $PbCl_2$ unternommen. Dieselben sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle II.

	a	m_1 (Blei)	m_2 (Blei)	v (Blei)	m_1 (KCl)	m_2 (KCl)
5	0,8318	6,0893	4,2251	1,8642	11,1160	13,4740
6.	0,6523	6,5170	5,2270	1,2900	11,5080	13,0210

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auch in diesem Gemisch das Blei bei der Elektrolyse aus dem Kathodenraume auswandert, während die Kaliumchloridmenge gleichzeitig zunimmt. Mithin liegt bei der Elektrolyse eines derartigen geschmolzenen Gemisches eine vollkommene Analogie mit dem klassischen Fall der Elektrolyse des Cyansilberkaliums vor, den Hittorf untersuchte.

Reihe 3.

Es wurde jetzt eine Mischung von der ungefähren Zusammensetzung: $PbCl_2 \cdot KCl$ der Elektrolyse unterworfen und die Versuche so quantitativ, als es eben möglich war, angestellt. Es ergaben sich ähnliche Verhältnisse. Auch aus dieser Mischung wird das Blei sekundär gefällt, während es gleichzeitig zur Anode wandert. Einige dieser Versuche liessen sich dazu benutzen, um eine vorläufige Berechnung der Überführungszahl anzustellen. Dieselben seien mitgeteilt:

7. Die ausgeschiedene Menge betrug 1,1147 g Blei, entsprechend 0,4218 g Kalium. Vor der Elektrolyse enthielt der Kathodenraum 21,505 g Blei, nach der Elektrolyse enthielt er 20,272 g. Der Verlust beträgt 1,233 g und ist grösser als die ausgeschiedene Menge. Der Kathodenraum enthielt ferner vor der Elektrolyse 8,247 g KCl und nach derselben 8,542 g KCl. Mithin ist Kalium im Betrage von 0,295 g KCl zugewandert, was einer Menge von 0,155 g Kalium entspricht. Hieraus würde sich die Überführungszahl für Kalium zu 0,36 berechnen.

8 Die ausgeschiedene Menge betrug 1,2939 g Blei, entsprechend 0,4896 g Kalium Vor der Elektrolyse enthielt der Kathodenraum 21,310 g *Pb*, nach derselben die Menge von 19,399 g, der Verlust im Betrage von 1,911 g *Pb* ist grosser als die ausgeschiedene Menge. Hingegen enthielt der Kathodenraum vor der Elektrolyse 8,172 g *KCl*, nach der Elektrolyse 8,357 g *KCl*. Mithin sind zugewandert Kalium entsprechend 0,185 g *KCl* oder 0,0970 g Metall. Hieraus würde sich die Uberfuhrungszahl 0,19 ergeben.

Trotzdem diese Versuche nicht ohne Sorgfalt ausgeführt sind, so bietet die quantitave Behandlung geschmolzener Salze mancherlei Schwierigkeiten, die für diesen hier vorliegenden Fall, wie auch aus den Zahlen hervorgeht, noch nicht uberwunden sind Wenn es erlaubt ist, aus diesen beiden Bestimmungen das Mittel zu nehmen, so wurde sich die Überfuhrungszahl des Kaliums in der Schmelze gleicher Molekule von Kaliumchlorid und Bleichlorid bei 800° zu etwa 0,3 ergeben. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass diese Zahl weiterer Betatigung bedarf. Als sicher darf wohl nur angenommen werden, dass sich auch in diesem Gemisch das Blei im Anion befindet.

Ganz merkwurdige Resultate ergeben sich, wenn man die Zahlen der Reihe 2 zur Berechnung zu verwerten sucht. Die ausgeschiedene Menge Blei im Versuche 5 entspricht einer Menge von 0,3134 g Kalium. Die zugewanderte Menge Kalium berechnet sich aber zu 1,234 g. Ebenso entspricht die ausgeschiedene Menge Blei im Versuche 6 0,2457 g Kalium, während die zugewanderte Menge Kalium sich zu 0,690 g Kalium berechnet. Man findet diese Eigentümlichkeit, dass die zugewanderte Menge Kalium grösser als die ausgeschiedene Menge ist, bei den Mischungen, in denen Kaliumchlorid in starkem Uberschuss ist. Wenn hier nicht doch Versuchsfehler vorliegen, so würde dies dahin zu deuten sein, dass in diesen Fällen ausser dem komplexen Bleianion auch noch ein mit Kaliumchlorid gekuppeltes, komplexes Kaliumkation vorhanden ist. Würde sich dies bestätigen, so wurde es erweisen, dass die Konstitution einer Salzschmelze unter Umständen von recht kompliziertem Charakter sein kann.

C.

Das Leitvermögen.

---

1. Einleitung.

Eine grosse Zahl von festen, chemischen Verbindungen und Salzen zeigt bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein merkliches Leitvermögen, das meist mit steigender Temperatur rasch anwächst und bei hohen Temperaturen zuweilen sehr beträchtlich wird. Gehen die Substanzen durch Schmelzung bei höherer Temperatur in den flussigen Zustand uber, so steigt das Leitvermögen wohl durchwegs mit steigender Temperatur bis zum Siedepunkte des betreffenden Körpers an. Das Leitvermögen der entsprechenden Gase und Dämpfe ist erheblich kleiner, als das der betreffenden Flussigkeit. An der Stelle des Übergangs aus dem flussigen in den gasförmigen Zustand findet eine Diskontinuität in der Leitfähigkeitskurve statt. Hingegen ist eine derartige Diskontinuitat bei dem Übergange festflüssig an der Leitfähigkeitskurve oft nicht in so ausgesprochenem Masse zu bemerken, wie dies wohl erwartet werden sollte. Verschiedene Forscher leugnen sie sogar und nehmen ein allmähliches, kontinuierliches Ansteigen der Leitfähigkeitskurve beim Schmelzpunkte an. Wenn nun die vorliegende Darstellung, gemäss ihrer Aufgabe sich eigentlich nur auf den geschmolzenen Zustand beziehen sollte, so liegt es, wie aus dem eben Gesagten ersichtlich, in der Natur des Gegenstandes auch vielfach noch das Leitvermögen fester Körper zu berücksichtigen. Es sei jedoch hervorgehoben, dass es nicht in der Absicht der vorliegenden Darstellung lag, alles über das Leitvermögen fester Körper Bekannte zu sammeln, während in Rücksicht auf das Leitvermögen geschmolzener Salze möglichste Vollständigkeit angestrebt wurde.

2. Metallisches und Elektrolytisches Leitvermögen.
Metalle, Metalloïde und Nichtmetalle.

Durch die Versuche von Davy („Phil. Transact, 1821, S. 431, Gilb Ann. 71, S. 241) wurde 1821 zuerst festgestellt, dass das Leitvermögen der metallischen Leiter durch Erwärmung abnimmt. Hingegen scheint es Ohm („Pogg. Ann.“, Bd. 63, S. 403) gewesen zu sein, der zuerst fand, dass bei den elektrolytischen Leitern das Umgekehrte stattfindet. Unter Leitern erster Klasse versteht man solche, welche den Strom hindurchlassen, ohne dass elektrolytische Wirkungen eintreten, während bei den Leitern zweiter Klasse mit dem Stromdurchgange gleichzeitige Abscheidung der näheren chemischen Bestandteile verknüpft ist.

Zu den Leitern erster Klasse müssen alle chemischen Elemente gehören, sofern dieselben nicht etwa Nichtleiter sind (Isolatoren) Es werden aber hierher auch einige chemische Verbindungen gerechnet, bei denen eine Elektrolyse bislang nicht nachweisbar war: einige Schwefelmetalle und einige Superoxyde. Bei einer anderen Reihe von chemischen Verbindungen und insbesondere bei sehr hohen Temperaturen kommt die Elektrolyse bei Stromdurchgang nicht ohne weiteres zur Erscheinung und ist daher vielfach übersehen worden. Es ist in folgendem dies als pseudometallisches oder konvektives Leitvermögen bezeichnet worden. Das pseudometallische oder konvektive Leitvermögen ist für die Elektrolyse geschmolzener Salze von ganz besonderer und eigenartiger Bedeutung.

Zu den Leitern zweiter Klasse gehören die geschmolzenen oder erhitzten chemischen Verbindungen und Salze, welche den Strom nur unter gleichzeitiger Elektrolyse leiten.

Ein Reihe von nichtmetallischen oder halbmetallischen Elementen zeigen mannigfaltige Übergangsstufen von den Isolatoren zum metallischen Leitvermögen und zu einigen Eigenschaften des elektrolytischen Leitvermögens. Dies letztere insofern, als diese Stoffe zwar ohne jede Abscheidung von näheren Bestandteilen den Strom zu leiten vermögen, hingegen ihr Leitvermögen mit steigender Temperatur wie bei den Elektrolyten zunimmt. Gerade diese Elemente zeichnen sich chemisch dann dadurch aus, dass sie in vielen allotropen Modifikationen vorkommen, von denen meist eine, manchmal auch mehrere, dem metallischen Zustande nahe kommen oder ihn wirklich erreichen. Es lässt sich der Vorschlag machen, den Namen „Metalloid“ für derartige Elemente und Zustände

zu reservieren, hingegen als „Nichtmetallisch“ dasjenige Element oder denjenigen Zustand zu bezeichnen, in welchem kein Leitvermögen stattfindet. Man würde also im ganzen unterscheiden zwischen folgenden Gruppen: 1. Nichtmetalle oder Isolatoren; 2. Metalloide; 3. Metalle. Das Leitvermögen, welches in einem Metalloide vorhanden ist, konnte dann darauf zurückgeführt werden, dass in der betreffenden Modifikation eine gewisse Anzahl metallisch leitender Moleküle vorhanden ist. Hingegen mussten nach dieser Theorie auch alle vollkommenen Nichtmetalle auch vollkommene Nichtleiter der Elektrizität sein. So sind Jod und Brom sicher äusserst vollkommene Isolatoren. Eine Angabe von I. Inglis, wonach geschmolzenes Jod den Strom leiten soll, wurde von Beetz („Pogg. Ann.“, Bd 92, S. 452) dadurch widerlegt, dass er nachweisen konnte, dass die erhaltenen Spuren des Leitvermögens auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Brom ist ebenfalls Nichtleiter der Elektrizität (Balard. Ann. de Chim et de Phys., Bd. 32, S. 345). Hingegen liegen die Verhältnisse bei weniger stark nichtmetallischen Elementen, wie Kohlenstoff, Selen Tellur, Phosphor, Schwefel, schon komplizierter.

Vom Kohlenstoff ist nur die Form des Diamantes, also der ausgesprochen am meisten nichtmetallische Zustand dieses Elementes, nichtleitend. Im übrigen leiten die verschiedenen Kohlenstoffformen, doch mit der Eigentümlichkeit, dass das Leitvermögen mit steigender Temperatur, wie bei den Elektrolyten, zunimmt. Auch das Selen verhält sich eigentümlich. Siemens („Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 159, S. 117 [1876]) unterscheidet drei Modifikationen: 1. kristallinisches Selen, welches aus amorphem Selen durch Erhitzen auf 100 ° C. erzeugt wird; 2. grosskörniges Selen, welches aus amorphem Selen durch Erhitzen auf 200 ° C. (10 Stunden lang) gewonnen wird; 3. Selen, welches aus geschmolzenem Selen durch sehr langsame Abkühlung entstanden ist. Die Modifikation 3 leitet völlig metallisch. Die Modifikation 2 scheint eine Lösung von metallischem in kristallinischem Selen zu sein. Die Modifikation 1, welche am allerschlechtesten leitet, scheint dem nicht metallischen Zustande am nächsten zu stehen. Tellur zeigt beim ersten Erwärmen erst eine Zunahme des Leitvermögens, dann eine Abnahme. Fester Phosphor leitet schlecht, geschmolzener aber etwas besser. Oktaëdrischer Schwefel leitet bis 80 ° C. nicht. Bei erhöhter Temperatur leitet er besser, nach dem Schmelzpunkt noch besser. Prismatischer Schwefel zeigt ein sehr kleines Leitvermögen. Über den elektrischen Widerstand des kristallisierten Siliciums siehe auch Le Roy, „L'Electrician“, Bd. 15, S. 101 [1898]; „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 5, S. 95 [1898].

3. Das pseudometallische oder das konvektive Leitvermögen.

In der vierten Reihe seiner grundlegenden Untersuchungen kam Faraday zur Aufstellung des Grundgesetzes des elektrolytischen Leitvermogens. Jede elektrolytische Leitung erfolgt nach ihm unter Zersetzung des Elektrolyten in seine chemischen Bestandteile. Von diesem Gesetz fand Faraday selbst jedoch einige ihm sehr bemerkenswert scheinende Ausnahmen. Dieselben waren: **Schwefelsilber, Quecksilberjodid, Fluorblei.** Diese Stoffe, die bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein merkliches Leitvermogen zeigen, wurden mit zunehmender Temperatur zu Leitern, zeigten aber scheinbar keine Spur von Zersetzung und verhielten sich also wie Leiter erster Klasse. Zur Erklärung davon finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben, Untersuchungen, Beobachtungen, und es ist eigentumlich, zu bemerken, welche Schwierigkeiten der Forschung das Verhalten dieser Korper zu bereiten schien. Man kann nicht behaupten, dass die Erklarungen nach einem einheitlichen Gesichtspunkt ausgefallen sind. Ein einheitlicher Gesichtspunkt lasst sich aber ohne weiteres gewinnen. Man geht aus von den Erscheinungen, welche sich bei der Elektrolyse geschmolzener Salze darbieten. Durch Zusammenwirken einer Reihe von Umständen kann es, wie oben gezeigt worden ist (S. 32), hier vorkommen, dass der Reststrom derartige Dimensionen annimmt, dass eine Abscheidung, auch bei sehr starken Stromen, nicht mehr wahrzunehmen ist.

Das Leitvermogen der Elektrolyte in diesem Zustande kann als pseudometallisches oder konvektives bezeichnet werden. Übrigens kann auch in gewissen festen Verbindungen ein Leitvermögen, das auf wirklicher metallischer Leitung beruht, hervorgerufen werden durch Kurzschlüsse von Metallfäden, die durch Abscheidung die Substanzen in feinem Netzwerk durchziehen.

Unter diesen beiden, hier angegebenen Gesichtspunkten betrachtet, werden die folgenden Literaturangaben wohl ganz leicht verständlich sein.

Halbschwefelkupfer.

Hittorf („Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 84, S. 1 [1851]) fand in dieser Verbindung eine dem Verhalten des Schwefelsilbers analoge Substanz. Das Material zu seinen Versuchen stellte Hittorf durch Erhitzen von fein zerteiltem Kupfer mit Schwefelblumen dar. Das Kupfer war hierzu aus angesäuerter Kupfersulfatlösung durch Zink gefällt,

wurde sorgfältig gewaschen und getrocknet. Durch die grosse Zerteilung geht die Verbindung von Schwefel und Kupfer bereits bei wenig erhöhter Temperatur unter Erglühen von statten. Die gebildete Masse leitet die Elektrizität gut und besteht aus Halbschwefelkupfer und etwas Einfach-Schwefelkupfer. Das Halbschwefelkupfer ($Cu_2 S$) besitzt die Neigung, in Einfach-Schwefelkupfer ($Cu S$) überzugehen. So entsteht z. B. Halbschwefelkupfer, wenn man Einfach-Schwefelkupfer in der Kälte mit Salpetersäure übergiesst. Hierbei geht die Hälfte des Kupfers als Nitrat in Lösung, während die andere Hälfte als Einfach-Schwefelkupfer zurückbleibt. Ebenso verbindet sich das Kupfersulfür leicht mit Schwefel zu Kupfersulfid. Einfach-Schwefelkupfer erweist sich nach Hittorf als ein ausgezeichneter Leiter erster Klasse. Halbschwefelkupfer ist hingegen nach Hittorf ein schlechter Leiter der Elektrizität. Entgegenstehende Behauptungen führt Hittorf darauf zurück, dass die Massen Quantitäten von Einfach-Schwefelkupfer enthalten.

Durch eine Reihe von sehr sorgfältig ausgeführten Versuchen überzeugte sich Hittorf, dass beim Glühen von Kupfersulfid nicht vollständig die Hälfte des Schwefels unter Bildung von Kupfersulfür verloren geht, vielmehr wird ein kleiner Teil Schwefel von dem Sulfür mit ausserordentlicher Hartnäckigkeit selbst bei Weissglühhitze zurückgehalten. Von diesem Anteil (der als Sulfid vorhanden ist) hängt das Leitvermögen des Sulfürs wesentlich ab. Davon überzeugte sich Hittorf dadurch, dass er die geschmolzene Masse in Stangenform goss. Hierbei hing es ganz von der Dauer der Schmelzung ab, welches Leitvermögen erhalten wurde. Je länger die Schmelzung, desto kleiner das Leitvermögen. Schwefelkupfer, bei kurzer Schmelzung erhalten, besitzt einen nicht kristallinischen Bruch und eine etwas dunklere Farbe, und es sind derartige Zylinder gute metallische Leiter. Der beste derartige Leiter hatte ein Leitvermögen von $^1/_{78}$ des Platins. Derselbe enthielt ungefähr 1 % Schwefel mehr als der Formel $Cu_2 S$ entspricht, nämlich 21 % Schwefel. Von dem überschüssigen Schwefelgehalt kann man sich auch dadurch überzeugen, dass man das Kupfersulfür als gepulverte Masse in einem Glasröhrchen im Kohlensäuregas erhitzt. Der überschüssige Schwefel entweicht dann teilweise als Sublimat. Erhitzt man längere Zeit die Substanz im geschmolzenen Zustande, so entweicht der Schwefel vollständiger und die Substanz leitet dann immer schlechter. Je schlechter sie leitet, desto reiner ist sie. Hittorf konnte Zylinder bekommen, deren Widerstand 10000 mal so gross als derjenige des Platins war.

Schlechtleitendes Schwefelkupfer lasst sich durch Schmelzen mit etwas Schwefel in gutleitendes verwandeln

Ein sehr auffallendes Verhalten zeigt das schlechtleitende Schwefelkupfer (moglichst reines Kupfersulfur) in der Glühhitze. Erhitzt man dasselbe im trockenen Kohlensauregas, so wachsen auf seiner Oberflache feine Haare von metallischem Kupfer hervor, in ahnlicher Weise, wie das in der Natur vorkommende Haarkupfer Es findet hierbei kein Gewichtsverlust, noch eine Abscheidung von Schwefel statt, doch steigt das Leitvermögen nach jedesmaligem Erhitzen stark an. Hiernach zersetzt sich ein Teil des Kupfersulfurs in Kupfer und Kupfersulfid. Die Zersetzung findet aber nur an der Oberfläche, aber nicht im Inneren der Zylinder statt. In starker Gluhhitze, in welcher das Sulfur schmilzt, wird diese Zersetzung starker, bei Temperaturen unterhalb der Gluhhitze tritt hingegen die Zersetzung nicht ein.

Bei niederer Temperatur lasst sich reines Kupfersulfur noch schwieriger darstellen, es bilden sich dann stets Massen, welche metallisches Kupfer enthalten, auch auf nassem Wege, beim Behandeln von frisch gefalltem Kupferchlorur mit Schwefelwasserstoffgas bekommt man metallhaltige Produkte. Alle diese Produkte leiten infolge dieses Metallgehaltes. Ebenso leiten alle natürlich vorkommenden Halbschwefelkupfer. *Hiernach ruhrt das Leitvermögen des natürlichen Kupferglanzes* **von einem Gehalt an metallischem Kupfer her.**

Der Widerstand des Kupfersulfürs nimmt mit steigender Temperatur sehr rasch ab. Hierbei leitet das Sulfür elektrolytisch. Es bildet sich an der Kathode metallisches Kupfer, an der Anode Schwefel Erwärmt man einen Zylinder von (reinem) Kupfersulfür uber 110^0, so genugt bereits ein Grovesches Element, um die Elektrolyse deutlich hervorzurufen. Das Kupfer bildet hierbei wiederum haarförmige Buschel, und im Innern der Masse tritt das Kupfer in Form von Blattchen auf. Die Ausscheidung ruckt allmählich von der kathodischen zur anodischen Seite des Stäbchens weiter, wobei die Stäbchen gesprengt werden und zerbrechen. Der Schwefel wird an der Anode nicht frei, sondern verbindet sich mit dem Sulfur zu Sulfid, das sich in der Masse verbreitet. Hierbei tritt auch Polarisation auf.

Bei fortwährendem Durchleiten des Stromes (bei konstanter Temperatur) nimmt nun aber die Elektrolyse rasch ab, während gleichzeitig das Leitvermögen immer mehr und mehr ansteigt. Der

Zylinder leitet immer besser und immer mehr metallisch, je mehr Kupfersulfid er enthält.

Die Abnahme des Widerstandes des Sulfurs mit der Temperatur erklärt Hittorf durch das Auftreten einer grösseren Beweglichkeit der Teilchen, genau so, wie dies bei allen elektrolytischen Leitern der Fall ist.

Das Verhalten des Halbschwefelkupfers als Elektrolyt steht nach Hittorf im Widerspruch mit den optischen Erscheinungen dieses Körpers, welche eine rein metallische Leitung erwarten lassen, diese haben demnach nichts zu bedeuten (siehe auch die Ausführungen auf S. 46).

Schwefelsilber.

Auch über diese zuerst von Faraday aufgefundene scheinbare Ausnahme seines Gesetzes, dass die elektrolytische Leitung mit Abscheidung verknüpft sein müsse, hat Hittorf („Pogg Ann. d. Phys.", Bd. 84, S. 20 [1851]) eine ausführliche Untersuchung angestellt Bei der Darstellung des Schwefelsilbers muss mit peinlichster Sorgfalt verfahren werden, um auch die kleinsten Quantitäten freien Silbers in den Präparaten auszuschliessen. Dasselbe schmilzt mit dem Schwefelsilber zusammen und verändert das Leitvermögen. Fein zerteiltes metallisches Silber, erhalten durch elektrolytische Reduktion von feuchtem gefällten Chlorsilber wurde nach dem Waschen und Trocknen mit der erforderlichen Menge Schwefelblumen gemischt und im Porzellantiegel durch massiges Erwärmen in Schwefelsilber übergeführt. Das so erhaltene Schwefelsilber wurde abermals mit Schwefel versetzt und in Röhren aus schwer schmelzbarem Glase, die, um die Luft abzuschliessen, in kapillare Spitzen ausgezogen waren, wieder geschmolzen. Der überschüssige Schwefel entwich durch die Spitzen. Das Silbersulfid schmilzt bei Hellrotglut. Nach dem Erstarren lässt es sich auf der Drehbank bearbeiten. Es bildet eine geschmeidige, etwas biegsame Masse, die sich mit dem Messer schneiden lässt, ist schwarzgrau und metallglänzend.

Es leitet schon bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytisch. Es entsteht an der Kathode, an der Stelle, wo diese aufliegt, ein weisser Silberfleck, doch tritt sehr rasch Isolation durch abgeschiedenen Schwefel ein. Erwärmt man das Schwefelsilberstäbchen im Ölbade, so treten die von Faraday beschriebenen Erscheinungen auf, der Widerstand nimmt rapid ab, während auch nach längerem Durchleiten des Stromes kaum eine irgendwie grössere Menge Silber abgeschieden wird. Mithin ist jetzt eine Art metallische Leitung eingetreten. Hittorf diskutiert zur Erklärung dieser Erscheinung

zwei Moglichkeiten: Entweder es wird das Schwefelsilber wirklich in einen metallischen Leiter verwandelt, oder aber es bildet sich eine Brucke von Silberfäden, die zwischen Kathode und Anode einen Kurzschluss hervorruft. Erstere Ansicht ist bereits von Faraday aufgestellt worden, fur dieselbe scheint der Umstand zu sprechen, dass das Leitvermogen beim Erkalten wieder abnimmt. Nach Hittorf ist jedoch diese Ansicht nicht haltbar. Es lässt sich zeigen, dass sich bei der Elektrolyse ein haarfeiner Kurzschluss von Metall zwischen den Elektroden ausbildet. Nach längerem Durchleiten findet man das Silber in etwas grosserer Menge Um diese Versuche auszufuhren, ist es nur notig, dafur zu sorgen, dass der Strom nicht durch den abgeschiedenen Schwefel isoliert wird. Dies kann z. B. durch Anwendung einer Elektrode aus Halbschwefelkupfer geschehen, welche den Schwefel als Kupfersulfid aufnimmt.

Hiernach erklären sich die Erscheinungen am Schwefelsilber in der Weise, dass elektrolytische Leitung angenommen werden muss. Die Abnahme des Widerstandes beim Erwarmen wird durch die Erweichung (grossere Beweglichkeit der Teilchen) bestimmt. Hierüber superponiert sich die Nebenerscheinung, dass sich ein metallischer Kurzschluss von Silber bilden kann. Das Verhalten des Schwefelsilbers als Elektrolyt steht nach Hittorf in Widerspruch mit den optischen Erscheinungen, welche eine wirkliche metallische Leitung erwarten lassen. Diese haben demnach nichts zu bedeuten (siehe auch die Ausfuhrungen auf S. 46).

Quecksilberjodid.

Hierüber wurde eine Untersuchung von Beetz („Pogg Ann. d. Phys.", Bd. 92, S. 457 [1854]) ausgeführt. Das Quecksilberjodid wurde zu seiner Reinigung zweimal sublimiert und zu den Versuchen in ein Glasrohr gebracht, in dessen eines Ende ein Platindraht eingeschmolzen war. Hierauf wurde das Jodid bis zum anfangenden Sieden erhitzt, um möglicherweise eingeschlossene Feuchtigkeit zu entfernen, dann wurde ein zweiter Platindraht eingefuhrt und auch das zweite Ende des Rohres zugeschmolzen. Das Glasrohr wurde hierauf in einem Sandbade zu den Versuchen erhitzt. Jedesmal bei 110° begann es zu leiten, wobei es noch fest war. Der Eintritt des Leitvermogens fällt mit dem Punkte zusammen, bei welchem die gelbe Farbe des Praparates auftritt, die es annimmt, bevor es schmilzt. Das gelbe Jodid leitet elektrolytisch, dies ergibt sich daraus, dass Polarisation auftritt, welche durch ein Galvanometer entladen werden konnte. Nach weiterem Erhitzen und Durchleiten des Stromes während

einer Stunde wurde das Rohr aufgebrochen. An den Elektroden konnte jedoch weder abgeschiedenes Quecksilber, noch Jod nachgewiesen werden, obwohl in einem eingeschalteten Silbervoltameter 0,005 g *Ag* abgeschieden worden waren. Bei Wiederholung des Versuches in grosserem Massstabe und unter Anwendung eines starkeren Stromes ergaben sich im Silbervoltameter 0,162 g *Ag*. An der Kathode konnte aber ebenfalls kein Quecksilber nachgewiesen werden, hingegen war die Schmelze um die Anode schwarz gefarbt und reagierte auf Stärkekleisterpapier. Hier war also Jod abgeschieden worden. In der Umgebung der Anode verwandelt sich also das Jodur in Jodid. Wenn die Jodidbildung vollendet ist, wird dann des weiteren Jod abgeschieden. Hieraus folgt, dass auch das Jodid elektrolytisch leitet. Das ausgeschiedene Jod vereinigt sich aber fortwährend mit dem durch mechanische Mischung von der Kathode ankommenden Jodür, eine quantitative Übereinstimmung der abgeschiedenen Mengen Jod mit dem Silbervoltameter ist daher nicht zu erreichen gewesen, die erhaltenen Jodmengen werden stets zu klein gefunden. Aber noch ein zweiter Umstand vermindert die Jodabscheidung. Das Jodur wird namlich beim Erwarmen in metallisches Quecksilber und Jodid zerlegt. Beetz leitete durch erwarmtes Jodur den Strom Es bildete sich an der Kathode Quecksilber. Gleichzeitig bildete sich aber auch innerhalb des Elektrolyten Quecksilber durch die thermische Zersetzung, wenn auch in geringerem Masse. Das gleiche muss der Fall sein, wenn bei der Elektrolyse des Jodids sich Jodür bildet, das in dem Jodid gelöst bleibt. Nach Beetz bilden sich hiernach bei der Elektrolyse des Jodids Zweigstrome, zu deren Entstehen das Vorhandensein eines, die beiden Pole völlig verbindenden Quecksilberfadens nicht erforderlich ist. An der Anode wird immer nur so viel Jod entwickelt, als dem Zweigstrom entspricht, der von diesem Pol unmittelbar durch die geschmolzene Masse und nicht durch das Quecksilber geht. Ferner bildet sich innerhalb des Elektrolyten eine Elektrolyse zwischen je zwei Quecksilberteilchen aus, bei der einerseits so viel Jodid zersetzt wird, wie sich anderseits bildet, so dass dadurch nur die Lage der Quecksilberteilchen verändert wird

Fluorblei.

Über das Leitvermögen dieser Substanz lauten Faradays Angaben sehr bestimmt: „Wenn ein Stück dieser Substanz, welches geschmolzen und abgekühlt war, in den Stromkreis geschaltet wurde so unterbrach es den Strom. Erhitzt wurde es jedoch leitend, noch

ehe es rotglühend war, es konnten sogar Funken daraus gezogen werden, solange es noch fest war. Der Strom allein steigerte dann die Hitze, bis es schmolz, worauf es ebensogut zu leiten schien als das metallene Gefäss, in dem es enthalten war. Während der ganzen Zeit war kaum eine Spur von Zersetzung im Fluorid zu bemerken."

Fremy („Compt. rend.", Bd. 38, S 393) zählt dagegen das Fluorblei zu den zersetzbaren Salzen.

Beetz („Pogg. Ann. d. Phys", Bd. 92, S. 461 [1854]) stellte Fluorblei aus Fluorkalium und Bleinitrat oder -acetat mit äusserster Sorgfalt her. Er fand die elektrischen Eigenschaften so, wie sie Faraday angegeben, doch leitete die Substanz schlechter als Metalle, aber besser als Jodquecksilber. Sobald die Leitung begann, konnte auch Polarisation an den die Substanz berührenden Platinblechen nachgewiesen werden. Wurde die Substanz zum Schmelzen erhitzt, so entwickelte sich an der Anode ein farbloses Gas, während sich gleichzeitig die Masse um die Anode braun färbte. Um die Kathode sammelte sich ein grauer Körper Nach einer Stunde war die Anode geschwärzt und sichtlich angegriffen. Die Schwärzung war durch Kochen mit rauchender Salpetersäure oder mit Kali nicht zu vermindern (Nach dieser Angabe dürfte die Schwärzung nichts anderes als Platinschwarz gewesen sein, die Platinanode war formiert worden und ein Teil des Platins hat sich mit brauner Farbe in dem Bleifluorid aufgelöst. R. L.) Die Kathode war zu einer lockeren Masse angeschwollen, die aus einer Legierung von Platin mit Blei bestand. (Die graue Masse um die Kathode enthielt vermutlich metallisches Blei, welches in der Schmelze als Bleinebel (siehe S. 40) vorhanden war. R. L) Die abgeschiedene Bleimenge an der Kathode stimmte fast völlig auf das Faradaysche Gesetz, so dass Beetz die Ansicht ausspricht, dass das Fluorblei zu den gewöhnlichen Elektrolyten zu rechnen sei.

Der Unterschied in den Auffassungen Faradays und Beetz' ist wohl jedenfalls ausschliesslich in der Temperatur begründet, bei welchen beide Forscher arbeiteten. Faraday arbeitete offenbar bei höherer Temperatur als Beetz. Hierbei konnten die Metallnebel bis zur Anode gelangen, und es muss die Wiedervereinigung von Blei mit elementarem Fluor (siehe S. 38) bei Gegenwart von zerstäubtem und gelöstem Platin als Katalysator gewiss mit sehr grosser Geschwindigkeit vor sich gehen. Hierdurch erhielt also Faraday pseudometallische Leitung, während Beetz elektrolytische Abscheidung bekam.

Stäbchen aus Oxyden.

Das Leitvermögen von Stäbchen aus Oxyden wurde von Nernst („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 6, S 41 [1899]) gelegentlich der Erfindung der Nernst-Lampe untersucht. Leitet man durch ein aus einem oder mehreren Oxyden gepresstes Stäbchen, das vorher vorgewärmt ist, einen Strom, so steigt die Temperatur des Stäbchens und mit ihr das Leitvermögen enorm an.

Um eine Elektrolyse zu vermeiden, wurde anfänglich ausschliesslich Wechselstrom verwendet, später untersuchte Nernst das Verhalten Gleichstrom gegenüber. Es zeigte sich bald, dass Gemische von Oxyden Hunderte von Stunden durch Gleichstrom im Glühen erhalten werden können, ohne dass, wie anfänglich zu befürchten war, eine störende Zersetzung durch den Strom eintritt. Der Gedanke, dass man es mit einer metallischen Leitfähigkeit zu tun habe, ist nach Nernst abzuweisen. Allgemein kann man zunächst sagen, dass alle metallisch leitenden Stoffe fein gepulvert schwarz und selbst in dünnen Platten völlig undurchsichtig sind, während die Substanz der Nernst-Glühkörper weisslich und deutlich durchscheinend ist. Die Undurchsichtigkeit der metallisch leitenden Substanzen ist bekanntlich nicht nur eine Erfahrungssache, sondern sie wird auch von der elektromagnetischen Lichttheorie sehr schön dadurch erklärt, dass die Elektrizität bei den metallischen Leitern, woselbst sie nicht mit träger Masse behaftet wandert, auch den schnellen Lichtschwingungen gegenüber zu folgen vermag, und dass daher die metallischen Leiter die Lichtschwingungen in Joulesche Wärme umzusetzen, d h. zu absorbieren vermögen, während die Elektrolyte für so schnelle Schwingungen völlig isolieren.

Nernst ist der Ansicht, dass man in der optischen Lichtabsorption, bezw. in der dadurch nach dem Kirchhoffschen Strahlungsgesetze bedingten Lichtemission ein sehr einfaches Kriterium dafür besitzt, ob es sich um metallische oder elektrolytische Leitung handelt So erscheint z. B. die Annahme, dass der elektrische Lichtbogen metallisch leitet, schon durch die auswählende Lichtemission desselben völlig widerlegt und ebensowenig darf man der gut leitenden bläulich durchscheinenden Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak metallische Leitfähigkeit zuschreiben. Auf der anderen Seite spricht schon die tiefschwarze Farbe und grosse Undurchsichtigkeit gewisser Metalloxyde und Superoxyde entschieden für eine metallische Leitfähigkeit (vergl. hiergegen die Ausführungen auf S. 46, 166, 169 und 170).

Fernere Beweise dafür, dass es sich um rein elektrolytische Leitung handelt, bieten nach Nernst folgende Beobachtungen. Beigemengte farbige Oxyde, wie diejenigen des Eisens und des Cers, wandern deutlich sichtbar an die Kathode; Stifte, die viel Magnesia enthalten, geben nach einiger Zeit deutliche Auswuchse an der Kathode, die offenbar von verbranntem Magnesium herrühren. Besonders auffallend aber ist, dass Stifte, die durch Gleichstrom im Glühen erhalten werden, deutlich polare Unterschiede an den beiden Elektroden zeigen; die Kathode ist immer sehr viel dunkler als die Anode. Die Erklärung hiervon dürfte nahe liegen, an der Kathode wird Metall ausgeschieden, das sofort zu Oxyd durch den Sauerstoff der Luft verbrannt wird, wodurch der Stift daselbst eine gute Leitfähigkeit behält; an der Anode entwickelt sich die äquivalente Menge Sauerstoff, und da infolge der Ionenwanderung die Gegend in der Nähe der Anode ärmer an gelöstem leitenden Stoffe wird, so wächst der Widerstand, und infolgedessen tritt daselbst eine stärkere Joulesche Wärme-Entwicklung ein.

Man könnte nun erwarten, dass eine völlige Entmischung des Stiftes eintreten müsste; es sind auch Anzeichen dafür vorhanden, aber die Entmischung tritt nur bis zu einem gewissen, verhältnismässig geringen Grade ein, worauf dann Diffusion ausgleichend wirkt. Im stationären Zustand geht also nach dieser Anschauung in dem Glühkörper keine andere Veränderung vor, als dass der Sauerstoff an der Anode in Freiheit tritt, an der Kathode aber umgekehrt in den Glühkörper hineinwandert. Nach dieser Auffassung ist also Sauerstoff nötig, um die Leuchtkörper mit Gleichstrom zu speisen; dies bestätigt der Versuch, doch zeigt sich, dass sehr geringe Mengen Sauerstoff, wie sie z. B. durch Dissociation vorhandener Spuren von Feuchtigkeit sich bilden, zur Depolarisation bereits ausreichend sind. In einer Wasserstoffatmosphäre vermag ein Glühkörper ebenfalls längere Zeit zu glühen, meistens aber wird er durch Reduktionserscheinungen, die an der Kathode auftreten, bald zerstört.

Der Strom, welcher die Nernst-Stifte dauernd im Glühen erhält, ist also nichts anderes, als ein sogen Reststrom. Während aber bei gewöhnlichen Temperaturen der Reststrom, der eine scheinbare Abweichung von Faradays Gesetz der elektrolytischen Abscheidung bedingt, von relativ geringer Bedeutung ist, tritt er bei den kolossalen Temperaturen der Glühkörper so sehr in den Vordergrund, dass hier umgekehrt die eigentliche Elektrolyse fast völlig verschwindet (siehe S. 10, 16 u. 32). Die Glühkörper werden so zu scheinbar metallischen Leitern (siehe S. 166).

4. Leitvermögen der Salze im festen Zustande.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über das Leitvermögen geschmolzener Salze (siehe das folgende Kapitel) entdeckte Faraday 1833 auch dasjenige der Salze und vieler anderer Verbindungen im festen Zustande. Er entwickelte auch, dass dieses Leitvermögen ein elektrolytisches ist

Beetz („Pogg. Ann.", Bd. 92, S. 457 u. 461 [1854]) wies die Anwesenheit der elektrolytischen Polarisation in festem und erwärmtem Quecksilberjodid und ebenso in Bleifluorid nach.

Lapschin und Tichanowitsch („Bull. Acad. Petersb", Bd. 4 [1861]) zeigten dann, worauf ebenfalls schon Faraday hingewiesen hatte, dass eine Reihe von bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger, auch fester Chloride, ferner die metallorganischen Verbindungen sehr schlechte Leiter der Elektrizität sind So die Verbindungen: Zinkäthyl, Quecksilberäthyl, Zinkmethyl, Quecksilbermethyl, Aluminiummethyl, Zinkamyl, Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid, Arsentrichlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilberchlorür, Tetrachlorkohlenstoff, Perchloräthan, Perchloräthylen.

Das Leitvermögen von Bleichlorid, Bleibromid, Bleijodid in festem Zustande wurde ausführlich von E. Wiedemann („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 154, S. 318 [1875]) untersucht. In ein weites Reagierglas wurden zwei Platinbleche eingesenkt, zwischen die die zu untersuchende Substanz in pulverförmigem Zustande eingebracht wurde. Entweder wurde sie dann nur festgedruckt oder wie beim Chlorblei geschmolzen und wieder erstarren gelassen. In letzterem Falle war natürlich die Berührung der einzelnen Teile der Masse eine weit innigere als im ersteren, trotzdem dass im Bleichlorid sich beim Erstarren Sprunge bilden. In das Pulver wurde ein Thermometer eingesenkt. Wenn die Substanz im geschmolzenen und wieder erstarrten Zustande verwendet wurde, so wurde auf dieselbe Pulver der gleichen Substanz aufgeschüttet und in diesem die Temperaturmessung angestellt. Die Platinbleche wurden einmal in den Stromkreis in der Weise eingeschaltet, dass der von vier Chromsäure-Elementen gelieferte Strom durch die zu untersuchende Substanz und ein Spiegelgalvanometer ging, dann wurde die Batterie ausgeschaltet und die beiden Platinbleche mit dem Galvanometer verbunden. Der auftretende Polarisationsstrom bewies die elektrolytische Leitung. Das Leitvermögen nahm mit der Temperatur zu, doch liess sich aus den Beobachtungsdaten kein genaues Mass für diese Zunahme ableiten, da bei der Erwärmung die einzelnen Körner der Substanz in mehr oder weniger innige Berührung kommen.

Th. Gross („Berl. Akad. Berichte“ 1877, S 500) untersuchte eine Reihe von festen Salzen: Kupfervitriolkristalle, Manganosulfat, Kalialaun, ferner auch gefrorene, sehr verdunnte Salzlosungen und konstatierte deren elektrolytisches Leitvermögen durch Auftreten der Polarisation. Seignettesalzkristalle leiteten bei gewohnlicher Temperatur nicht, wohl aber schon beim Erwärmen auf 40 ⁰ C. Es leitete ferner geschmolzenes Chlorblei und Jodblei.

Ferner untersuchte W E. Ayrton („Phil. Mag.“ [5], 6, S. 132 [1878]; „Chem News“, Bd. 37, S. 247) den Widerstand von Chlorblei, wobei er zu denselben Resultaten wie E. Wiedemann gelangte.

S P. Thompson („Natur“, Bd. 24, S. 469 [1881]) fand bei Quecksilber-Kupferjodid zwischen 82 ⁰ C. und 92 ⁰ C. beinahe eine Verdoppelung des Leitvermögens. Hierbei ändert sich auch die Farbe von rot zu schwarz und damit die Modifikation des Salzes Dieses Verhalten entspricht nach Thompson dem von der elektromagnetischen Lichttheorie geforderten, indem dieser Körper in dunnen Schichten durchsichtig ist, wahrend er beim Erwarmen undurchsichtig wird Die Messungen sind mittels statischer Elektrizitat ausgeführt

Das Leitvermogen der drei festen Silberhaloide ist von W. Kohlrausch quantitativ bestimmt worden (siehe uber diese Messungen im folgenden Abschnitt). Bemerkt sei, dass hier zum ersten Male die Wechselstrommethode angewendet wird.

Andrews („Proc. Edinb. Roy. Soc.“, Bd. 13, S 275 [1884/85]; „Beibl. d. Phys.“, Bd. 10, S. 503) schmolz Kaliumchlorid, -bromid und -jodid in einem Platintiegel ein und fand, dass das Leitvermögen dieser Salze unterhalb des Schmelzpunktes fast plötzlich aufhört, wahrend Kaliumkarbonat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat und Kaliumsulfat auch im erstarrten Zustande noch leitend bleiben.

Geschmolzenes Quecksilberchlorid wurde von J. W. Clark („Phil. Mag.“ (5), Bd. 20, S. 37 [1885], „Beibl d Phys.“, Bd. 10, S. 45) leitend befunden.

Eine Anzahl von festen Salzen wurde in Rücksicht auf den Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen von L. Grätz („Wiedem. Ann. d. Phys“, Bd. 29, S 314 [1886]) genauer untersucht. Es ergab sich, dass dieselben ebenso wie durch Erhöhung der Temperatur durch Erhöhung des Druckes ein beträchtliches Leitvermögen erlangen. Das Leitvermogen k ist in den folgenden Tabellen von Grätz auf $Hg = 1$ bezogen.

Druck Atm	Jodsilber $k \cdot 10^8$	Chlorsilber $k \cdot 10^8$	Bromsilber $k \cdot 10^8$	Chlorblei $k \cdot 10^8$	Bromblei $k \cdot 10^8$	Jodblei $k \cdot 10^8$	Natriumnitrat $k \cdot 10^8$
0	0,022	0,014	0,005	<0,00077	<0,00031	<0,00087	<0,001
4000	4,975	2,470	1,161	0,00882	0,00388	0,00680	0,011

Diese Versuche stehen nach Gratz mit den Beobachtungen von Spring („Bull. de l'Acad. roy. de Belg." (2), Bd. 45 [1878] bis (3), Bd. 7 [1884]) in Zusammenhang.

Auch die Belichtung lichtempfindlicher Salze ändert nach Sv. Arrhenius („Wiener Akad. Ber." (2), Bd. 96, S. 831 [1887]; „Beibl. d. Phys.", Bd 12, S 119) ihr Leitvermögen Um eine rechteckige Glasplatte wurden zwei parallele Silberdrahte gewickelt, so dass ihr Abstand 2 mm betrug. Hierauf wurde eine ammoniakalische Lösung von Chlor- oder Bromsilber aufgestrichen und langsam erhitzt, bis eine dunne Haut von Silbersalz zuruckbleibt. Es wurden nun durch einen Schlitz verschiedene Teile eines Spektrums auf die Platte geworfen. Die Silberdrähte waren mit einem Spiegelgalvanometer verbunden. Es zeigte sich, dass der zwischen den Silberdrahten befindliche Teil des Salzes mit der Belichtung seinen Widerstand ändert. Fur die verschiedenen Farben wuchs die Wirkung von Rot bis zur *G*-Linie erst langsam, dann schneller und darauf wieder langsamer und fiel dann bis zum Ultraviolett in umgekehrter Reihenfolge. Hierdurch zeigte sich auch, dass die Wirkung nicht durch Wärmewirkungen hervorgerufen ist.

Brown („Phil. Mag." [5], Bd. 33, S. 82 [1891]) beschäftigte sich mit dem Leitvermögen von Ferrocyankupferkalium. Dasselbe wurde durch Fallung dargestellt, ausgewaschen und getrocknet. Es zeigte zwischen zwei Kohlenelektroden eingepresst einen absoluten Widerstand von $^3/_4$ Megohm. Bei Verbindung mit einem Galvanometer ergab sich ein der elektrolytischen Leitung entsprechender Polarisationsstrom. Wurde aber der Niederschlag aus reiner Kupfersulfatlösung mittels Ferrocyanwasserstoffsäure gefällt und nach dem Waschen im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, so ergab sich der Widerstand etwa doppelt so gross, während Brown merkwürdigerweise keine Polarisation (wahrscheinlich infolge von Depolarisationserscheinungen) bemerken konnte.

Eine sehr ausführliche Untersuchung über die elektrische Leitfähigkeit fester Elektrolyte bei verschiedenen Temperaturen ruhrt aus dem Laboratorium von E. Wiedemann von J. Rosenthal („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 43, S. 700 [1891]) her. Rosenthal stellte seine ersten Versuche mit Chlorblei an. Dasselbe wurde in einem Reagierglase geschmolzen und ergab beim Abkühlen eine von vielen Rissen durchsetzte Masse. Um diese zu vermeiden, wurde das Salz unter sehr verschiedenen Umständen erkalten gelassen. Langsam abgekühltes Bleichlorid zeigte viele Risse, dagegen erhielt man durch Ausgiessen der geschmolzenen Masse auf eine Eisenplatte ziemlich homogene Stücke, die aber sehr

brüchig waren. Dann wurde geschmolzenes Chlorblei in ein etwa 8 mm weites und 1 mm starkes Kupferröhrchen, das unten mit einem Kork verschlossen war, gegossen. Der so erhaltene Zylinder zeigte Spaltungsflächen, unter deren Benutzung homogene Stücke herausgeschnitten werden konnten. Diese wurden mit Schmirgelpapier abgerieben und die ebenen Flächen mit Bleistift graphitiert. Der Graphitüberzug wurde mit echtem Blattgold vergoldet und die so hergestellten Stücke in einem Luftbad verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Ein gut federnder Kontakt wurde an das Blattgold angedrückt. Es zeigte sich aber, dass ein derartig hergestellter Kontakt nicht haltbar ist. Durch das Erwärmen und wieder Abkühlen löst sich das Blattgold ab Auch elektrolytische Verkupferungen der Graphitschicht erwiesen sich nicht besser. Der Graphit selbst haftete noch am besten Versuche, die Graphitschicht durch Aufpressen von Graphit in einer Presse zu verstärken, fielen daher etwas besser aus, allein es zeigte sich, dass auch diese Schichten mit der Zeit ihren Kontakt am Chlorblei änderten. Ganz allgemein ist es überhaupt nicht zu empfehlen, das Leitvermögen plastischer Substanzen im Kontakt mit starren Elektroden zu bestimmen. Dass Chlorblei schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes zu den plastischen Substanzen gehört, ergibt sich, wenn man es bei einer Temperatur von 300 bis 360° C. unter hohen Drucken presst. Es wird dann wie Wachs nach allen Richtungen aus den Formen herausgepresst. Die definitiven Versuche Rosenthals wurden nach diesen Erfahrungen in folgender Weise angestellt. In die gepressten oder geschmolzenen Stücke (Zylinder von 12 mm Durchmesser und 4 bis 10 mm Höhe) wurden parallel der Zylinderachse zwei verschieden weit voneinander entfernte Löcher gebohrt, deren Begrenzungsflächen mit einem Bleistift graphitiert wurden. Die Stücke kamen in ein Luftbad mit Thermoregulatoren. Die Zuleitungsdrähte bestanden in dünnen, in Glasröhren eingeschmolzenen Platindrähten, die ausserhalb des Luftbades mit langen Kupferdrähten verbunden waren. Auf dem mit Asbestpappe belegten Boden des Luftbades stand ein kleines Gestell aus Eisendraht, auf dem ein Stückchen Asbestpappe lag. Auf dieser befand sich ein Glimmerblättchen und auf diesem endlich das Versuchsstück. In die graphitierten Bohrungen des letzteren wurde etwas Rosesches Metall gebracht und nun das Luftbad angeheizt. Nachdem das Rosesche Metall geschmolzen war, wurden die Zuleitungsdrähte in dasselbe eingetaucht. Die Graphitschicht schützt gleichzeitig den Elektrolyten vor der Entstehung einer möglicherweise schlecht leitenden chemischen Verbindung mit den Bestand-

teilen des Roseschen Metalles, die bei höheren Temperaturen vielleicht eintreten konnte. Rosenthal führte keine absoluten Messungen aus, weshalb davon abgesehen werden kann, sein Zahlenmaterial wiederzugeben. Folgende Resultate wurden erhalten.

Bleichromat. Die gepressten Stucke waren sehr fest Das Leitvermögen nimmt mit der Temperatur zu. Ausserdem beobachtet man eine Abnahme des Leitvermogens mit der Zeit. Es wurde die Frage untersucht, ob dies herrührt von einer Verschlechterung des Kontaktes, von Spuren von vorhandener Feuchtigkeit oder von molekularen Veränderungen im Elektrolyten. Die Versuche ergaben, dass die Ursache der Veranderung des Leitvermögens mit der Zeit hochst wahrscheinlich im Elektrolyten selbst zu suchen sind.

Bleichlorid. Das Salz wurde sowohl in kristallinischem, wie in amorphem Zustande untersucht. Das Leitvermögen nimmt mit der Temperatur zu, hier bemerkt man ferner eine Zunahme des Leitvermogens mit der Zeit Die hierüber angestellten Versuche lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass dieselbe ebenfalls in einer Modifikationsanderung ihre Ursache hat.

Bleibromid. Zur Untersuchung kam sowohl kristallinisches Bleibromid als auch amorphes. Das aus kristallinischem Bleibromid hergestellte Stuck leitete besser wie das amorphe. Mit der Zeit findet eine Zunahme des Leitvermögens statt.

Bleijodid. Erst von 200⁰ C. an konnte Leitvermogen konstatiert werden. Ein grösserer Unterschied des Leitvermogens des kristallinischen Salzes und des amorphen konnte nicht festgestellt werden. Im übrigen wurde das Rosesche Metall von den Stäbchen stark angegriffen.

Bleiborat leitet in festem Zustande bis etwa 340⁰ C. fast gar nicht, dagegen ganz vorzüglich bei höheren Temperaturen, wenn es plastisch zu werden anfangt.

Kaliumbichromat verhalt sich ähnlich. Es fangt bei etwa 310⁰ C. an zu leiten.

Gelbes Kaliumchromat zeigt bei 350⁰ C. noch kein Leitvermögen. Wird es jedoch sehr stark erhitzt, so ist ganz deutlich ein solcher bemerkbar.

Kaliumsulfat leitet bei höheren Temperaturen besser als Kaliumchromat.

Ultramarin leitet innerhalb der angewandten Temperatur besser als Kaliumchromat, schlechter als Kaliumsulfat.

Kobaltborat leitet besser als Ultramarin, aber schlechter als Kaliumsulfat.

Flussspat. Das Leitvermögen wurde zwischen denjenigen des Kobaltborats und dem des Kaliumsulfats gefunden.

Natriumchlorid leitete bei höheren Temperaturen.

G. Foussereau bestimmte („Ann de Chim. et de Phys." [6], Bd. 5, S. 317) das Leitvermögen der von ihm untersuchten geschmolzenen Salze (siehe folgendes Kapitel) auch in festem Zustande. Das Resultat dieser Untersuchungen ist in folgenden Tabellen wiedergegeben. Die spezifischen Widerstände sind in Ohm pro Kubikcentimeter angegeben.

Kaliumchlorat.

352	$0{,}0798 \cdot 10^6$
346	0,124
328	0,520
306	3,18
288	17,4
267	96,4
255	266,0
239	1060
218	6640
195	$0{,}0486 \cdot 10^{12}$
185	0,114
166	0,621
145	3,74

$$\log W = 18{,}366 - 0{,}040735 \cdot t + 0{,}0000068645 \cdot t^2.$$

Natriumnitrat.

289	$0{,}0646 \cdot 10^6$
275	0,245
264	0,644
250	1,53
238	4,53
218	17,8
197	68,8
186	112,0
169	432
144	2690
132	6040
127	9330
119	$0{,}0174 \cdot 10^{12}$
109	0,0301
92	0,107
84	0,182
71	0,391
52	1,51

$$\log W = 13{,}713 - 0{,}02948 \cdot t - 0{,}000001729 \cdot t^2.$$

Kaliumnitrat.

320	$0{,}00710 \cdot 10^{6}$
312	0,0131
301	0,0274
290	0,0604
274	0,153
259	0,413
243	1,02
231	1,05
218	3,84
205	7,50
194	12,6
180	24,8
164	53,0
152	87,9
142	130,0
130	210
118	920
113	2590
110	5370
106	$0{,}0110 \cdot 10^{12}$
100	0,0176
85	0,0516
72	0,137
62	0,279
52	0,613
38	1,79
30	3,21

Oberhalb 130°: $\log W = 9{,}793 - 0{,}006348 \cdot t - 0{,}00003818 \cdot t^2$.
Unterhalb 106°: $\log W = 13{,}525 - 0{,}03382 \cdot t + 0{,}000008996 \cdot t^2$.

Mischung von 1 Äquivalent Kaliumnitrat und 1 Äquivalent Natriumnitrat.

212	2920
202	6050
159	9920
177	$0{,}0322 \cdot 10^{6}$
151	0,214
137	0,637
113	4,02
89	29,1
74	96,1
63	238
46	1050
37	2410

$\log W = 10{,}793 - 0{,}04001 \cdot t + 0{,}00002625 \cdot t^2$.

Ammoniumnitrat.

130	2840
122	6050
113	$0{,}0148 \cdot 10^6$
103	0,0357
88	0,137
79	0,344
70	0,866
61	1,87
44	9,23

Mischung von 2 Äquivalenten Ammoniumnitrat, 1 Äquivalent, 1 Äquivalent Natriumnitrat.

125	1530
117	3300
108	8280
92	$0{,}0593 \cdot 10^6$
80	0,272
71	1,04

$$\log W = 11{,}863 - 0{,}09933 \cdot t + 0{,}0002392 \cdot t^2.$$

Zinkchlorid.

240	139
216	462
193	2230
171	$0{,}0107 \cdot 10^6$
149	0,146
114	2,38
105	6,68
91	34,3
78	173
59	2370

$$\log W = 13{,}268 - 0{,}07304 \cdot t + 0{,}0001112 \cdot t^2.$$

5. Das Leitvermögen der geschmolzenen Salze.

„Über zusammengesetzte Isolatoren, welche durch Schmelzung leitend werden“, hat Faraday („Philosoph. Transact.“ 1833, S. 507; „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 31; „Ostwalds Klassiker“, Nr. 86) die ersten umfassenden Untersuchungen mitgeteilt, nachdem vorher 1801 bereits H. Davy („Journ. of the royal Institution“ 1801, S. 53) gefunden hatte, dass trockener Salpeter, trockenes Ätzkali und Ätznatron nicht leiten, aber sich nach dem Schmelzen in Leiter ver-

wandeln. Faraday beschäftigte sich zuerst mit dem Eise und fand es als Nichtleiter. Chlorblei, Chlorsilber und Kaliumchlorat leiteten in festem Zustande fast gar nicht, hingegen ausgezeichnet in geschmolzenem. Diese Substanzen schmolz Faraday über einer Weingeistflamme auf einem Scherben einer Florentiner Flasche und tauchte in die Schmelze zwei mit den Polen einer Batterie verbundene Platindrähte ein. Andere Substanzen, welche nicht auf Glas geschmolzen werden konnten, wurden vor dem Lötrohre auf Platin verflüssigt, das mit dem einen Pol der Batterie verbunden war, während ein mit dem anderen Pol der Batterie verbundener Draht in die Schmelze eingetaucht wurde. Auf diese Weise zeigten sich Chlornatrium, Natriumsulfat, Bleioxyd, ein Gemenge von Kalium- und Natriumkarbonat im Schmelzflusse als ausgezeichnete Leiter, während dieselben in erstarrtem Zustande fast völlige Isolatoren waren Auch brachte Faraday die Substanzen in kleine, **V**-förmig gebogene Röhrchen aus grünem Glase, schmolz sie ein und steckte an den Schenkeln des Rohres die Elektroden ein So fand er das Leitvermögen (und die Elektrolyse) von geschmolzenem Jodblei, Jodkalium, Chlorjod und Chlorsilber, ferner Kaliumnitrat, Kaliumchlorat und andere. Für Substanzen, welche zur Schmelzung eine sehr hohe Temperatur erfordern, traf Faraday folgende Einrichtung. Mit dem einen Pol der Batterie wurde ein Platindraht verbunden und sein Ende zu einem kleinen Ringe umgebogen, wie es Berzelius für Lötrohrversuche beschreibt. Dann wurde die zu schmelzende Substanz mittels des Lötrohres oder mittels des Knallgasgebläses auf diesem Ring zu einer Perle geschmolzen, und wenn der in dem Ringe enthaltene Tropfen durch und durch heiss und flüssig war, ein mit dem anderen Pole der Batterie verbundener Platindraht in denselben eingetaucht. Faraday stellt folgende Liste der von ihm untersuchten Substanzen auf, die in der Kälte fast völlige Isolatoren sind, im Schmelzflusse aber (unter Zersetzung) leiten.

Oxyde: Kali, Bleioxyd, Antimonglas, Antimonoxydul, Wismutoxyd.

Chloride der folgenden Metalle: Kalium, Natrium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Zink, Blei, Silber; Kupferchlorür, Zinnchlorür, Antimonchlorür.

Jodide der folgenden Metalle: Kalium, Zink, Blei, Quecksilber; Zinnjodür.

Andere Salze: Fluorkalium, Cyankalium, Rhodankalium, Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Bariumnitrat, Strontiumnitrat, Bleinitrat, Kupfernitrat, Silbernitrat, Natriumsulfat, Bleisulfat, Mercuro-

sulfat, Kaliumphosphat, Natriumphosphat, Bleiphosphat, Kupferphosphat, glasige Phosphorsaure oder saurer phosphorsaurer Kalk, Natriumkarbonat, Kaliumkarbonat, einzeln und gemischt, Borax, Bleiborat, Stanniborat, Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Bleichromat, Kaliumacetat. Grunes Bouteillenglas erlangte ebenfalls nur ein geringes Leitvermogen, Flintglas hingegen leitete und wurde elektrolysiert. Glasur, aus Borsaure, Bleioxyd und Kali bestehend, leiteten

Sulfide: Schwefelantimon, Schwefelkalium, (gewöhnliches und durch Wasserstoff aus Kaliumsulfat reduziertes) Kaliumsilikat, Kaliumpermanganat.

Folgende Körper erlangten beim Schmelzen **kein Leitvermögen:**

Schwefel, Phosphor, Jodschwefel, Zinnjodid, Operment, Realgar, Eisessig, Gemenge von Margarine und Ölsäure, kunstlicher Kampfer, Koffein, Zucker, Fettwachs, Stearin von Kakaoöl, Wallrat, Kampfer, Naphthalin, Harz, Sandarakharz, Schellack.

Nichtleiter, obwohl schon bei gewohnlicher Temperatur flüssig, waren· Zinnchlorid, Arsenchlorur, Arsenchlorurhydrat. Borsäure leitet in geschmolzenem Zustande nach Faraday auch in der Hitze des Knallgasgeblases nicht.

Seine diesbezuglichen Untersuchungen schliesst Faraday mit dem bedeutungsvollen Satze:

„Die Allgemeinheit der Erscheinung, dass die Körper Leitvermogen zeigen, sobald sie aus dem starren in den geschmolzenen Zustand ubergehen, stellt eine neue und ausserordentliche Eigenschaft der Materie dar, deren Dasein man, soviel ich weiss, bisher nicht vermutet hat. Sie scheint innig verknüpft zu sein mit einigen Eigenschaften und Beziehungen der Körperteilchen .... Sobald Leitung stattfindet, tritt auch Zersetzung ein, und wenn die Zersetzung aufhört, endigt auch die Leitung. Wichtig ist daher die Frage: Ob die Leitung nicht etwa bloss eine Folge der Zersetzbarkeit sei, sondern der wirklichen Zersetzung und hieran reiht sich die nahere Frage, ob die Erstarrung bloss dadurch die Leitung vernichtet, dass sie die Teilchen unter dem Einflusse der Aggregation an ihrem Ort fesselt, und so die Trennung derselben in der fur die Zersetzung erforderlichen Weise verhindert."

Im Anschlusse an die Versuche Faradays seien die rein qualitativen, aber sehr systematischen Beobachtungen W. Hampes („Chemiker-Zeitung", Bd. 11. Nr. 54 ff. [1887], und Bd. 12, Nr. 1 ff. [1888]) angeführt, welche dieser in Rücksicht auf das periodische System der chemischen Elemente mit verschiedenen Haloidsalzen ausfuhrte. Die untersuchten Substanzen waren chemisch rein und wasser-

frei. Meist wurden sie in geschmolzenem Zustand geprüft, zuweilen aber daneben als Lösungen in wasserfreiem Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff angewendet. Die geschmolzenen Haloïdsalze von *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* charakterisieren sich als gute Leiter. Ebenso Kupferchlorid, dessen alkoholische Lösung ebenfalls leitet. Die Lösung von Goldchlorid in Schwefelkohlenstoff leitet nicht, dagegen wird die ätherische Lösung durch Zersetzung des Chlorides unter Abscheidung von Salzsäure leitend, Berylliumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumchlorid, Calciumbromid, Strontiumchlorid, Bariumchlorid leiten in geschmolzenem Zustande Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkjodid leiten in geschmolzenem Zustande und ebenso in alkoholischer und ätherischer Lösung. Geschmolzen und ebenso in alkoholischer Lösung leiten auch die Haloide des Kadmiums. Quecksilberchlorid ist in geschmolzenem Zustande ein sehr schlechter Leiter der Elektrizität. Quecksilberbromid und -Jodid leiten jedoch, ohne dass eine sichtbare Elektrolyse dabei zu Tage träte. Quecksilberchlorid, in Äther gelöst, isoliert. Quecksilberchlorür, in zugeschmolzene Glasröhren eingeschmolzen, leitet in halbgeschmolzenem Zustande. Berylliumchlorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid leiten nicht. Yttriumchlorid leitet nicht. Aber geschmolzenes Lanthantrichlorid und Galliumchlorür leiten, hingegen leitet Galliumtrichlorid schlecht. Indiumchlorid und Galliumchlorür leiten schwach. Die Tetrachloride der Elemente Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium und ebenso Titantetrabromid leiten nicht, hingegen leitet geschmolzenes Perchloräthan. Thoriumtetrachlorid leitet in geschmolzenem Zustande wohl, aber sehr schlecht. Zinntetrachlorid leitet nicht, wohl leitet aber geschmolzenes Zinnchlorür gut, Bleichlorid, -Bromid und -Jodid leiten sowohl in pulverförmigem Zustande, wie in geschmolzenem. Vanadintetrachlorid isoliert. Vanadintrichlorid leitet in Wasser gelöst und schwach in Alkohol. Vanadinoxytrichlorid isoliert. Geschmolzenes Niobiumpentachlorid isoliert. Didymtrichlorid leitet in geschmolzenem Zustande sehr gut. Tantalpentachlorid leitet. Phosphortrichlorid, -Pentachlorid, -Oxytrichlorid, -Tribromid, -Pentabromid, -Trijodid, Bijodid, ferner Arsentrichlorid isolieren. Geschmolzenes Antimontrichlorid leitet schwach, Antimonpentachlorid und -Jodid isolieren. Antimontribromid und Antimontrijodid leiten schwach. Wismuttrichlorid und Wismutbichlorid, Wismuttribromid und Wismutbibromid leiten in geschmolzenem Zustande gut. Chromchlorür leitet. Molybdänpentachlorid isoliert. Molybdänbichlorid leitet in Äther nicht, wohl aber in Alkohol. Molybdändioxydichlorid leitet in Äther nicht. In Alkohol ist die Lösung sauer und gibt am negativen Pol blaues Oxyd.

Molybdänoxytetrachlorid leitet nicht. Dimolybdantrioxyhexachlorid leitet in ätherischer Lösung, wobei es aber sehr stark zersetzt wird. Wolframhexachlorid, -Pentachlorid, -Tetrachlorid, -Oxytetrachlorid leiten nicht. Urantetrachlorid und -Dioxydichlorid leiten in geschmolzenem Zustande. Schwefelchlorür und Schwefeldichlorid leiten nicht. Selenchlorür leitet ein wenig, Selentetrachlorid, in Äther gelöst, leitet gar nicht. Tellurdichlorid, Tellurtetrachlorid, Tellurdijodid leiten. Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff leiten nicht. Manganchlorür und Eisenchlorür leiten. Eisenchlorid leitet nicht. Geschmolzenes Kobaltdichlorid und geschmolzenes Nickeldichlorid leiten gut.

Matteucci („Ann. de chim.", III. Sér., T. XV, 1845) scheint der erste gewesen zu sein, der versuchte, das Leitvermögen geschmolzener Salze quantitativ zu bestimmen. Er verzweigte den Strom einer Batterie von sechs Faraday-Elementen zwischen einem Voltameter *a* und einer Salzportion, deren Dimensionen möglichst mit denen der verdünnten Schwefelsäure im Voltameter übereinstimmten; der wieder vereinigte Strom floss durch ein zweites Voltameter *A* zur Kette zurück. Wenn sich in *A* 15 ccm Knallgas entwickelt hatten, wurde die Quantität Gas in *a* gemessen. Gegen diese Methode ist jedoch unter anderem einzuwenden, dass sie nur dann richtig wäre, wenn die Polarisation im Voltameter *a* gleich der im Salze auftretenden wäre, und wenn ferner nicht im Salze selbst, resp. bei dessen Berührung mit den Elektroden elektromotorische Kräfte auftreten würden, und wenn man endlich die metallischen Widerstände der beiden Stromzweige gegen den Widerstand der Elektrolyse vernachlässigen konnte.

Die erste ausführlichere Untersuchung über das Leitvermögen geschmolzener Salze verdankt man F. Braun („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 154, S 161 [1875]). Er verwendet ebenfalls noch Gleichstrom für diese Messungen, bemüht sich aber, die Polarisation zu eliminieren oder messend zu berücksichtigen. Der Strom einer Säule wird durch eine Tangentenbussole und einen zickzackförmigen Draht geleitet und von verschiedenen Stellen desselben mittels Quecksilbernäpfchens ein Teil des Stromes durch einen Rheostaten, ein Spiegelgalvanometer und das zu untersuchende Salz geleitet. Durch eingeschaltete Stromwender konnte der Strom in den einzelnen Teilen der Leitung umgekehrt werden. Mittels eines anderen Stromwenders wurde das Salz nach dem Durchleiten des Stromes ausgeschaltet und unter Einfügung einer Kapillarröhre, die mit Zinksulfatlösung gefüllt war (und als Ballastwiderstand diente), mit einem zweiten Spiegelgalvano-

meter verbunden, dessen Ausschlag die elektromotorische Kraft der Polarisation in geschmolzenem Salz angab. Der Widerstand des so vorgerichteten Polarisationsgalvanometers betrug 6000 bis 160 000 Siemenseinheiten. Das Galvanometer wurde durch bekannte elektromotorische Kräfte geeicht, es war ferner auf kurze Schwingungsdauer (0,7 Sekunden) eingerichtet

Nach Ausschaltung des geschmolzenen Salzes wurde dann an dem strommessenden Galvanometer der gleiche Ausschlag durch Substitution eines Widerstandes hervorgebracht.

Bezeichnet:

R den direkt substituierten metallischen Widerstand,

w_3 den Widerstand des anderen Teiles des Zweigstromes,

w_2 den Widerstand desjenigen Teiles des Zweigstromrheostaten, von dem der Nebenstrom abgezweigt ist,

J die Stromintensität im Hauptstrom,

e die Grösse der Polarisation,

so wurde der Widerstand des geschmolzenen Salzes nach der Formel berechnet.

$$w = R - \frac{e\,(w_2 + w_3 + R)}{w_2 J}.$$

Für schwer schmelzbare Salze wurde ein Platintiegel benutzt, in welchem diese vor der Gebläselampe eingeschmolzen wurden. Als eine Elektrode diente der Tiegel, als andere ein zu einem Zylinder von 4 mm Durchmesser gebogenes, dünnes Platinblech, welches mit seinem oberen Teil an einen Glasstab angeschmolzen war. Die Einstellung geschah hinreichend genau nach dem Augenmass in die Mitte des Tiegels, so dass die Elektrode stets bis zu derselben Tiefe in das Salz eintauchte. Dies wurde noch besonders dadurch erreicht, dass in die Elektrode mittels einer Nadel ein feines Loch gestochen wurde, das man in die Höhe des Tiegelrandes einstellte. In den Platintiegel kamen stets 5 ccm des geschmolzenen Salzes. Braun gibt an, dass das Platin während der Schmelzen rasch aufgelöst wurde. Zur Auswertung der Tiegelkapazität wurde Tiegel und Elektrode elektrolytisch mit Zink bekleidet und hierauf der Tiegel mit einer Zinksulfatlösung von bekannter Konzentration genau so gefüllt, wie mit dem geschmolzenen Salz, und eine Bestimmung des Leitvermögens hierin vorgenommen. Für leichter schmelzbare Salze wurde ein flacher Porzellantiegel angewendet. Als Elektroden dienten Drähte. Die Kapazität wurde ebenfalls wie oben mit Zinksulfatlösung ausgemittelt. Sehr leicht schmelzbare Salze wurden in einem Porzellanschiffchen für Elementaranalyse, das in einer Blechrinne über einer

langgestreckten Spirituslampe erhitzt wurde, geschmolzen. Als Elektroden dienten Platinosen, welche den Querschnitt des Schiffchens nahezu ausfüllten. Aus der Verschiebung derselben, der entsprechenden Widerstandsänderung und dem mittleren Querschnitt berechnet sich der spezifische Widerstand. Ferner kamen noch in Verwendung weite Glasröhren, welche in der Mitte zu einer Kapillarröhre ausgezogen und an den beiden Enden rechtwinklig umgebogen waren. Die Röhren wurden auf einer Blechrinne über einer langgestreckten Spirituslampe erhitzt. Gleichzeitig wurden von oben mit einem Bunsenbrenner die weiteren Schenkel erwärmt, in welchen sich die Elektroden befanden. Wie schon Braun hervorhebt, liefert die letztere Versuchsanordnung wegen der grösseren Widerstände zuverlässigere Resultate als erstere.

Die physikalischen Prinzipien der Messung anlangend, kommt folgendes in Betracht. Es wurden benutzt:

1 Kombinationen, welche ohne Polarisation sind.

2. Bei anderen Kombinationen wurde die Polarisation bestimmt und hierfür eine Korrektion angebracht (siehe oben)

3 Bei den Schmelzversuchen im Schiffchen wurde die Methode von Horsford zur Bestimmung des Widerstandes verwendet Dieselbe besteht darin, dass der mittlere Querschnitt ausgewertet wird und die Widerstände bei verschiedenen Verschiebungen der Elektroden bestimmt werden, indem man auf gleiche Stromintensitäten einstellt.

4. Wurde auch die Stromintensität bestimmt, wenn bloss das Salz sich im Stromkreise befand, und dann die Stromintensität, wenn gleichzeitig noch ein metallischer Widerstand hinzugefügt wurde, und bei Berechnung die Annahme gemacht, dass die Polarisation dieselbe geblieben sei. Letztere Methode erwies sich als die am wenigsten brauchbare.

Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über Elektrolyse geschmolzener Salze muss die Verwendung eines polarisierenden Gleichstroms zur Bestimmung des Widerstandes von geschmolzenen Salzen als ungünstig erscheinen, da, wie in dieser Schrift wiederholt auseinandergesetzt ist, die elektromotorische Kraft der Polarisation mit Stromdichte, Temperatur und der Form des Apparates, auch der Elektrolysierungszeit so sehr wechselt (siehe hierüber Teil III dieser Monographie), dass nicht mit Sicherheit die abgelesenen Werte der Polarisation als richtige Korrektur der Widerstände gelten dürfen. Immerhin zeichnen sich die Bestimmungen von Braun durch die Sorgfalt ihrer Ausführung aus.

Es wurden folgende Werte erhalten:

In den folgenden Tabellen bedeutet λ das Leitvermögen, bezogen auf Quecksilber $= 10^8$ und w der Widerstand.

Kaliumnitrat. Der Widerstand, bezogen auf $Hg = 1$, wurde gefunden zu (Methode 3):

12140, 12160; 12600; 14300, Mittel 12800.

Hieraus folgt. λ = 7810

Nach Methode 4 wurde gefunden:

Hoch über dem Schmelzpunkt	424,3	Siemenseinheiten,
an den Elektroden erstarrt .	556	„
eben geschmolzen	398	„
desgl.	324	„
Mittel	425	Siemenseinheiten.

λ = 6500

Als Gesamtmittel ergibt sich:

λ = 7155

Natriumnitrat. Nach Methode 3. Widerstand ($Hg = 1$) 8240.

λ = 12150.

Nach Methode 4:

Über dem Schmelzpunkt . . .	418	Siemenseinheiten,
desgl . . .	508	„
„ . . .	645	„
„ . . .	461	„
abkühlend	409	„
dicht über dem Schmelzpunkt .	473	„
Mittel	471,8	Siemenseinheiten.

λ = 10800.

λ-Mittel = 11475.

Silbernitrat. Als Elektroden dienten Silberdrähte von 1,5 mm Dicke. Die Polarisation betrug nur 0,05 Daniell und konnte vernachlässigt werden. Hingegen ergab sich bei längerer Bestimmung im Porzellanschiffchen der Übelstand, dass sich sehr rasch längere Silbernadeln absetzten, welche die ganze Masse durchzogen oder den Boden des Schiffchens bedeckten. Die Bestimmungen mussten daher sehr rasch ausgeführt werden. Die Temperatur war sehr nahe dem Erstarrungspunkt gehalten.

Als Mittel aus 15 Bestimmungen ergab sich λ 8738, als Mittel aus weiteren fünf Bestimmungen λ = 9620. Hieraus ergibt sich als Mittel unter Berücksichtigung des Gewichtes λ = 8688,5.

Für das eben erstarrte Salz ergab sich:

λ = 4120.

Kaliumkarbonat. Methode 4 war nicht anwendbar, da sich hierbei, je nach dem eingeschalteten Widerstande die Polarisation erheblich änderte. Es wurde Methode 2 angewendet.

Eine Serie von Messungsreihen ergab folgende Resultate.

Reihe I,	Widerstand	2,635 Siemenseinheiten,
„ II,	„	2,500 „
„ III,	„	2,293 „
„ V,	„	2,790 „
„ IV,	„	2,625 „

Das Gesamtmittel aus im ganzen 17 Bestimmungen ergibt 2,501 Siemenseinheiten oder:

$$\lambda = 2150.$$

Natriumkarbonat. Die Zahlen stimmen sehr schlecht miteinander überein, die Leitfähigkeit liegt zwischen derjenigen des Strontiumchlorids und des Kaliumkarbonats.

Natriumsulfat. 14,5 g wurden im Platintiegel eingeschmolzen. Die reduzierten Widerstände waren:

Reihe I,	Widerstand	1,396 Siemenseinheiten,
„ II,	„	1,531 „
„ III,	„	1,466 „

Mittel aus 17 Bestimmungen· 1,456 Siemenseinheiten.

Hieraus ergibt sich. $\lambda = 3680.$

Natriumchlorid. Etwa 12 g wurden im Platintiegel eingeschmolzen. Die reduzierten Widerstände sind:

Reihe I,	Widerstand	0,83 Siemenseinheiten,
„ II,	„	0,48 „
„ III,	„	0,50 „
	Mittel aus 48 Messungen	0,62 Siemenseinheiten.

Hieraus ergibt sich: $\lambda = 8660.$

Kaliumchlorid. Die Widerstände erwiesen sich als so klein und stimmten so wenig miteinander überein, dass F. Braun das Zahlenmaterial nicht mitteilt. Das Leitvermögen ist erheblich grösser als das des Natriumchlorids.

Kaliumjodid. Das Salz schmilzt nicht vor der Weingeistlampe und musste auf der Gebläseflamme eingeschmolzen werden. Infolge der direkten Einwirkung der Flammengase sind die erhaltenen Werte sehr schwankend Im Mittel aus acht Einzelbestimmungen erhielt F. Braun $\lambda = 11500$, doch dürfte diese Zahl seiner Ansicht nach zu hoch sein. Das Leitvermögen dürfte ungefähr demjenigen von Kaliumchlorid gleich sein.

Strontiumchlorid. Das Salz griff die Elektroden sehr stark an und verunreinigte sich schnell, wobei sich starre Massen absetzten.

Es ergaben sich folgende Werte:

Nach Methode 2,	Mittel aus	7	Beobachtungen	1,40 Siemenseinheiten,
„ „ 4,	„ „	7	„	1,71 „
„ „ 4,	„ „	4	„	3,15 „
„ „ 4,	„ „	4	„	2,10 „

Gesamtmittel aus 18 Messungen 2,37 Siemenseinheiten.

Hieraus ergibt sich: $\lambda = 2260$.

Bleichlorid. Das Salz wurde im flachen Porzellantiegel geschmolzen und zwischen Platindrähten als Elektroden untersucht.

Es ergaben sich folgende Werte:

Nach Methode 2,	Mittel aus	4	Beobachtungen	1,62 Siemenseinheiten,
„ „ 2,	„ „	2	„	2,00 „
„ „ 4,	„ „	2	„	2,50 „
„ „ 4,	„ „	1	„	1,52 „

Mittelwert aus 9 Beobachtungen 1,89 Siemenseinheiten.

Hieraus ergibt sich das sehr grosse Leitvermögen:

$$\lambda = 32\,000.$$

Im Mittel aus 6 weiteren Bestimmungen im Porzellanschiffchen ergab sich: $\lambda = 15\,250$.

Hieraus ergibt sich im Mittel aus allen 15 Bestimmungen:

$$\lambda = 25\,300.$$

Das Salz leitet noch sehr gut unterhalb des Schmelzpunktes

Zinkchlorid. Das Salz wurde zwischen Zinkelektroden im Kapillarrohr eingeschmolzen. Die entstehende kleine Polarisation konnte vernachlässigt werden. Das Salz bietet ein prägnantes Beispiel für die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur. Die Widerstände des Salzes wurden sehr bedeutend gefunden. Es ergaben sich die folgenden:

	Eben geschmolzen	Gerade anfangend zu erstarren
	33 640,	367 000 Siemenseinheiten,
	44 172,	406 300 „
	40 680,	419 400 „
	37 770,	367 000 „
	40 680,	— „
Mittel	39 388,	389 925 Siemenseinheiten.

Hieraus ergibt sich:

$$\lambda = 85.9 \qquad 8{,}68.$$

Der Widerstand ändert sich also durch diese kleine Temperaturänderung fast genau um das Zehnfache. Andere Bestimmungen,

welche bei Temperaturen wenig über dem Schmelzpunkt gemacht wurden, zeigen gleichfalls einen sehr erheblichen Einfluss der Temperatur.

F. Braun zieht aus seinen Messungen den Schluss, dass eine Relation zwischen dem Schmelzpunkt und dem Leitungsvermögen der Salze nicht existiert. Er verglich ferner seine erhaltenen Zahlen für das Leitvermögen noch mit einer Reihe anderer physikalischer Eigenschaften der geschmolzenen Salze, so mit dem spezifischen Gewicht beim Schmelzpunkte, ferner mit der Kapillarkonstante, d. h. dem in Millimetern gemessenen Zug in der Richtung der Tangente, welcher ausgeübt wird von der Oberfläche auf eine Molekularreihe von 1 mm Länge, und endlich mit der sogen. spezifischen Kohäsion, d. i. der doppelte Wert der Kapillarkonstante, dividiert durch das spezifische Gewicht. Die Zahlenwerte für diese Konstante wurden der Arbeit von Quincke („Pogg. Ann.", Bd. 138, S. 141 [1869]) entnommen. Auch das Molekulargewicht und das Molekularvolumen bei der Schmelztemperatur wurden berücksichtigt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Zwischen allen in Betracht gezogenen physikalischen Eigenschaften zeigt sich keine durchgängige Beziehung. Aus dem bedeutenden Unterschiede in dem Leitvermögen zwischen Zinkchlorid und Bleichlorid, trotzdem diese Salze beide

Nr	Substanz	Chem. Formel	Leitvermögen spezifisches $Hg = 10^8$	Leitvermögen molekulares	σ_t	α	a^2	Molekulargewicht	Mol.-Vol. b. Schmelzpunkt
1	Bleichlorid . .	$PbCl_2$	25 300	91 880	5,802 [1])	—	—	278	47,9 [1])
2	Natriumnitrat .	$NaNO_3$	11 475	52 580	1,878	8,03	8,55	85	45,3
3	Silbernitrat	$AgNO_3$	8 688	28 090	4,355 [1])	—	—	170	33,8 [1])
	eben erstarrend	—	4 120	—	—	—	—	—	—
4	Kaliumjodid . .	KJ	11 500 [2])	59 760	2,497	6,04	4,84	166	66,5
5	Kaliumchlorid .	KCl	—	—	1,612	7,06	8,76	74,5	46,2
6	Natriumchlorid .	$NaCl$	8 660	28 020	1,612	6,78	8,41	58,5	36,3
7	Kaliumnitrat .	$KNCl$	6 500	25 340	1,702	7,11	8,35	101	59,3
8	Natriumsulfat .	Na_2SO_4	3 680	14 090	2,104	18,55	17,64	119	56,6
9	Strontiumchlorid	$SrCl_2$	2 260	8 708	2,770	11,33	8,18	158,5	57,2
10	Natriumkarbonat	Na_2CO_3	—	—	2,041	18,55	17,88	106	51,9
11	Kaliumkarbonat	K_2CO_3	2 150	8 817	2,000	16,33	16,33	138	69,0
12	Zinkchlorid .	$ZnCl_2$	—	—	—	—	—	136,2	—
	eben geschmolzen	—	85,9	—	—	—	—	—	—
	eben erstarrend .	—	8,68	—	—	—	—	—	—

1) bedeutet gemessen bei 0°

2) bedeutet zu hohe Zahl

σ_t bedeutet das spezifische Gewicht des Salzes beim Schmelzpunkt.

α bedeutet die Kapillarkonstante (Definition siehe im Text).

a^2 bedeutet die sogen. spezifische Kohäsion. $a^2 = \frac{2\alpha}{\sigma}$.

beim Schmelzpunkt eine beträchtliche Zähigkeit aufweisen, schliesst F. Braun, dass für geschmolzene Salze der Einfluss der Zähigkeit nicht mehr so erheblich zu sein scheint, als man bei Salzlösungen aus theoretischen Vorstellungen und gewissen experimentellen Untersuchungen anzunehmen Grund hat. (Siehe hierüber Wiedemann, „Pogg. Ann.“, Bd. 99, S. 228 [1856]; Quincke, ebenda, Bd. 144, S. 1 u. 161 [1871]). Im Vergleich des Leitungsvermögens der geschmolzenen Salze mit demjenigen wässeriger Lösungen findet F. Braun keinen ausgesprochenen Parallelismus. Allerdings leiten in einzelnen Fällen die Lösungen des besser leitenden Salzes gleichfalls besser, doch ist speziell die abnorme Stellung des Zinkchlorids hierin störend. F. Braun stellt ferner noch einen ungemein interessanten Vergleich des Leitvermögens der geschmolzenen Salze mit demjenigen wässeriger Lösungen in dem Sinne an, dass er sich das geschmolzene Salz in seinem gleichen Volumen Wasser gelöst denkt und das bekannte Leitvermögen der letzteren Lösung mit demjenigen des geschmolzenen Salzes (beim Schmelzpunkt) vergleicht. So verglichen, leitet die Lösung von Zinkchlorid ungefähr 100mal besser, als das geschmolzene Salz. In der Reihenfolge verglichen, leiten die Lösungen der (geschmolzen) besser leitenden Salze ebenfalls besser. Dies ist der Fall bei Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Strontiumchlorid, wobei letzteres am schlechtesten leitet und die Lösungen die gleiche Reihenfolge zeigen. Nicht so vollkommen ist der Parallelismus zwischen Jodkalium und Chlornatrium, welche geschmolzen nahezu gleich gut leiten.

F. Braun versucht sich auch Rechenschaft über das molekulare Leitvermögen zu geben, welches er in folgender Weise definiert:

Bedeutet r den Radius des Molekularvolumens und denkt man sich n Moleküle nebeneinander in eine Ebene gelegt, so hat der so entstehende Zylinder eine Grundfläche $= n \cdot (2\,r)^2$. Die Leitungsfähigkeit dieses Zylinders ist $= \lambda \cdot n \cdot \frac{(2\,r)^2}{2\,r}$.

Kennt man anderseits die Leitungsfähigkeit eines Moleküls μ, so lässt sich der oben gegebene Ausdruck auch auffassen als $n \cdot \mu$. Durch Gleichsetzung folgt dann:

$$\mu = 2\,r \cdot \lambda = C \cdot \lambda \sqrt[3]{v},$$

wenn v das Molekularvolumen bedeutet. Diese Betrachtung ist, wie F. Braun bemerkt, unabhäng von der Form, welche man dem Molekularvolumen beilegt, wenn nur dieselbe bei allen Flüssigkeiten als

ähnlich (Kugel, Würfel u. s. w.) vorausgesetzt wird. Ganz allgemein bedeuten dann r und v homologe Linien und Volumina.

Die vierte Spalte in der Tabelle (siehe S. 192) enthält die so berechneten molekularen Leitfähigkeiten.

Zum Schluss seiner Untersuchung kommt F. Braun zu folgenden, für die Geschichte der Ionentheorie in höchstem Masse bemerkenswerten Sätzen. Ein Zusammenhang der galvanischen Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze mit sonstigen physikalischen Eigenschaften (Kohäsion, Schmelzpunkt, spezifisches Gewicht, Zähigkeit, Leitungsfähigkeit des Metalles) mit chemischen Eigenschaften (Molekulargewicht, Molekularvolumen, Valenz der Metalle des Salzes, Zersetzungswärme) ist nach den Versuchen nicht erkennbar, mag man die Leitungsfähigkeit auf das Molekül oder auf gleiche Volumina beziehen. Nicht einmal lässt sich durchgehend sagen, dass die besser leitenden, geschmolzenen Salze auch besser leitende Lösungen geben, gleichviel, ob man sich in denselben Volumina der Lösung gleiche Volumina oder gleiche Gewichte Salz aufgelöst denkt. Will man nach der gebräuchlichen Vorstellungsweise (1875) annehmen, durch die Anziehung des Lösungsmittels sei dasselbe geleistet, was beim Schmelzen eines Körpers durch die Wärme geschieht, so kann dann an eine Verteilung des Stromes unter Lösungsmittel und Salz nach dem Verhältnis der Leitfähigkeiten nicht mehr gedacht werden. Man wird so gezwungen, anzunehmen, entweder dass durch die Gegenwart des Lösungsmittels die Bewegungshindernisse, welche den von Molekül zu Molekül wandernden Ionen entgegenstehen, in einer vorerst gar nicht übersehbaren Weise geändert werden, oder aber dass sich in der Lösung neue kompliziertere Moleküle bilden, **welche mit ganz anderen Eigenschaften begabt sind und denen die Rolle des Elektrizitätsüberträgers zufällt.**

Das Leitvermögen von Silberchlorid-Bromid und -Jodid wurde von W. Kohlrausch („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 17, S. 642 [1882]) besonders in Rücksicht auf die Frage bestimmt, in welcher Beziehung dasselbe zu der Änderung der Zähigkeit mit der Temperatur stehe. Die Beziehung des Leitvermögens zur Zähigkeit wurde aus dem Verlauf dieser Grösse an Schwefelsäure von G. Wiedemann, Beetz, F. Kohlrausch und Grotrian wiederholt bemerkt und hervorgehoben. Die vorliegende Untersuchung ist historisch auch dadurch bemerkenswert, dass hier zum erstenmal das Leitvermögen geschmolzener Salze mittels der Wechselstrommethode bestimmt wurde.

Die drei Haloide des Silbers waren sehr sorgfältig unter Abschluss von organischer Substanz und von Licht dargestellt. Die

zur Untersuchung bestimmten Mengen wurden in einem _/-formigen Glasrohr eingeschmolzen, so dass sie den horizontalen Teil des Rohres etwa zur Hälfte füllten. An den Enden wurden breite Elektroden aus Silberblech eingefuhrt, an welche die Haloide so fest anschmolzen, dass sie, erkaltet, sich davon nicht mehr ablösen liessen. Das Glasrohr wurde dann in ein vorgewärmtes, grosses Sandbad eingesetzt, welches bis zu 700° bis 800° dauernd erwärmt werden konnte. Kohlrausch bemerkt hier auch die Erscheinung, dass die Silberhaloïde beim Erkalten die Glasröhren leicht zersprengen. Die Temperaturen des Sandbades wurden durch ein Thermoelement aus Eisen und Platin gemessen. Da das Leitvermogen der Silberhaloïde mit der Temperatur sehr grossen Änderungen unterworfen ist, mussten Widerstände von 5 bis 100000 Stromeinheiten rasch und leicht bis auf 1 Prozent genau bestimmt werden können. Ein wesentlicher Einfluss von Sprungen und Rissen in den Substanzen auf das Leitvermögen konnte nicht bemerkt werden, auch wurde festgestellt, dass das Leitvermogen des Glases für die erhaltenen Resultate nicht von Belang ist. Nachdem der Versuch beendigt war, wurde nach dem Erkalten des Haloïds aus Lange, Gewicht und spezifischem Gewicht des losgelosten, meist stabförmigen Haloïds und den beobachteten Temperaturen berechnet. War das Silberhaloid längere Zeit im Glasrohr geschmolzen, so war, wahrscheinlich infolge Bildung von Silbersilikat (Kohlrausch), das Glasrohr dunkelbraun gefarbt. In folgender Tabelle sind die Resultate

Jodsilber.

Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$
86	1000000	152	20
107	500000	153,6	15
114	200000	156	10
124	100000	160	8,75
131	50000	200	8,1
134	20000	250	6,8
138	10000	300	6,25
138,7	5000	350	5,8
139,4	2000	400	5,4
140,6	1000	450	5,12
143	500	500	5,0
145,2	200	*550	4,9
145,9	150	600	4,7
147,1	50	650	4,5
149,1	50	700	4,2
150,7	30		

Bromsilber.

Temperatur	w 10—3	Temperatur	w 10—3
20	3000000	392	50
113	1100000	400	30
145	270000	405	20
176	57000	411	15
206	20000	*420	10
227	8800	430	6,0
265	2700	440	4,9
295	1000	450	4,2
321	500	500	3,6
350	200	550	3,35
362	150	600	3,2
373	100		

Chlorsilber.

Temperatur	w 10—3	Temperatur	$w \cdot$ 10—3
20	3000000	446	100
147	1600000	460	50
197	230000	473	30
222	84000	480	20
252	27000	*487	15
288	10000	493	10
309	5000	500	5,8
335	2000	510	3,5
362	1000	550	2,50
380	500	600	2,40
424	200	650	2,27
433	150		

Chlorsilber + Jodsilber.

Temperatur	$w \cdot$ 10—3	Temperatur	$w \cdot$ 10—3
20	2000000	238	12,2
108	54000	*246	10
118	29000	368	6,2
119,5	9000	300	4,2
121,5	1100	350	3,8
128	300	400	3,5
134	200	450	3,2
142	37	500	3,00
160	23,4	600	2,75
190	17,5	700	2,48
213	15		

Stern (*) bedeutet Schmelzpunkt.
In $w \cdot 10^{-3}$ bezeichnet w den auf $Hg = 0$ bezogenen spezifischen Widerstand.

fur Silberchlorid, -Bromid, -Jodid zusammengestellt. Es wurde auch eine nach den Verhältnissen der chemischen Aquivalente hergestellte Mischung von Silberchlorid und -Jodid untersucht, die in vorstehende Tabelle aufgenommen ist.

Der Widerstand von geschmolzenem Bromsilber und von Chlorsilber nimmt mit abnehmender Temperatur langsam und gleichmassig zu und wachst dann unterhalb des Schmelzpunktes (in festem Zustande) ausserordentlich schnell. Anders als diese beiden Salze verhält sich jedoch Jodsilber. Der Widerstand nimmt zwar auch mit abnehmender Temperatur zu, allein die Kurve zeigt beim Erstarrungspunkte keine schärfere Krümmung, vielmehr geht dieselbe stetig bis etwa 150° C. fort, um hier eine scharfe Wendung zu machen. Von diesem Punkte ab steigt der Widerstand in festem Salze rapide mit sinkender Temperatur. Hieraus schliesst Kohlrausch, dass hiernach ein Zusammenhang zwischen elektrolytischer Leitfähigkeit und mechanischer Zähigkeit undenkbar sei.

Dieser Schluss ist ubrigens wohl nicht zwingend, man konnte ebensogut annehmen, dass das Jodsilber zwischen dem sogen. Schmelzpunkte und 145° C. in einem dem flussigen ahnlichen Zustande sich befindet, wahrend es erst bei 145° in den eigentlich starren Zustand ubergeht. Dies wird um so wahrscheinlicher, als nach den Beobachtungen von Rodwell („Proc. of Roy. Soc.", Bd. 25, S. 280 und Bd. 31, S. 291) das Jodsilber bei dieser Temperatur unter starker Ausdehnung aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand ubergeht.

Kohlrausch rechnete ferner einige von Hittorf gemessene Werte für Cu_2S und Ag_2S um, dieselben sind in folgender Tabelle angeführt:

Kupfersulfür und Silbersulfid.

CuS_2		AgS_2	
Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$	Temperatur	$w \cdot 10^{-3}$
0	7430	84,1	2270
10	4470	93	1660
51	790	113,2	600
67	447	129,2	506
85	264	148	284
103	184	158,2	170
107	62	165,2	108
113	52	170	58
136	34	180,5	3,71
152	25	195	3,25
184	14,5		
192	18		

Man bemerkt in der Tabelle, dass für Cu_2S bei etwa 105° C., für Ag_2S bei etwa 175° C. ebenfalls eine unverhältnismässig starke Zunahme des Widerstandes mit abnehmender Temperatur stattfindet. Hittorf schloss für diese Temperaturen durch Beobachtung von Abkühlungsgeschwindigkeiten, sowie dem Augenschein nach auf eine erhebliche Erweichung der Sulfide, die auf eine Änderung der Molekularstruktur hindeutet. Bromsilber und Chlorsilber, von denen das erstere sicher (letzteres, wenn es rein ist, wahrscheinlich auch, R. L.) beim Erstarren kristallinisch wird, also einen Modifikationswechsel erfährt, zeigen dann die rapide Widerstandszunahme beim Erstarren selbst.

Demnach könnte man nach Kohlrausch vermuten, dass für die Grösse des Widerstandes nicht so sehr der Aggregatzustand, als vielmehr die Modifikation, bezw. die Struktur, massgebend sei.

Eine weitere ausführliche Arbeit über das Leitvermögen geschmolzener Salze rührt von Foussereau („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 5, S. 241, 317 [1885]) her. Foussereau untersuchte das Leitvermögen von Schwefel und Phosphor, Eis und Wasser, festen und geschmolzenen Salzen, Glas und Porzellan. Je nach der Grösse der zu messenden Widerstände wendet Foussereau verschiedene Methoden an, die ausführlich und gründlich beschrieben werden. Bei relativ kleineren Widerständen wurde die Methode von Fuchs (Pogg. Ann.", Bd. 156, S. 156 [1875]) angewendet, in allen Fällen wurde mit dem Lippmannschen Kapillarelektrometer beobachtet. Da der spezifische Widerstand der geschmolzenen Salze klein ist, verwandte Foussereau seine Aufmerksamkeit auf die Eliminierung des Einflusses der Polarisation Er verwendet zu diesem Zwecke Ströme von äusserst kleiner Intensität und sehr kurzer Dauer. Die zur Untersuchung kommenden Salze waren auf Reinheit geprüft. Die Salze wurden dadurch entwässert, dass sie einer längeren Vorschmelzung in dem Messgefässe unterworfen wurden. Als Messgefäss wurde ein vierarmiges Rohr verwendet, das in einem Bad aus dem gleichen geschmolzenen Salz, wie das zu untersuchende zu stehen kam. Zur Messung kamen nur leicht schmelzbare Salze, um mit dem Quecksilberthermometer die Temperatur bestimmen zu können. Es wurden bestimmt: Kaliumchlorat, die Nitrate von Kalium, Natrium, Ammonium, Zinkchlorid In letzterem Fall kamen Elektroden von Zink in Anwendung, während bei ersteren Salzen Platinelektroden verwendet wurden. Auch einige Mischungen wurden untersucht, so äquivalente Teile von Kalium und Natriumnitrat und eine Mischung von 2 Äquivalenten Ammoniumnitrat, 1 Äquivalent Kaliumnitrat, 1 Äquivalent Natriumnitrat.

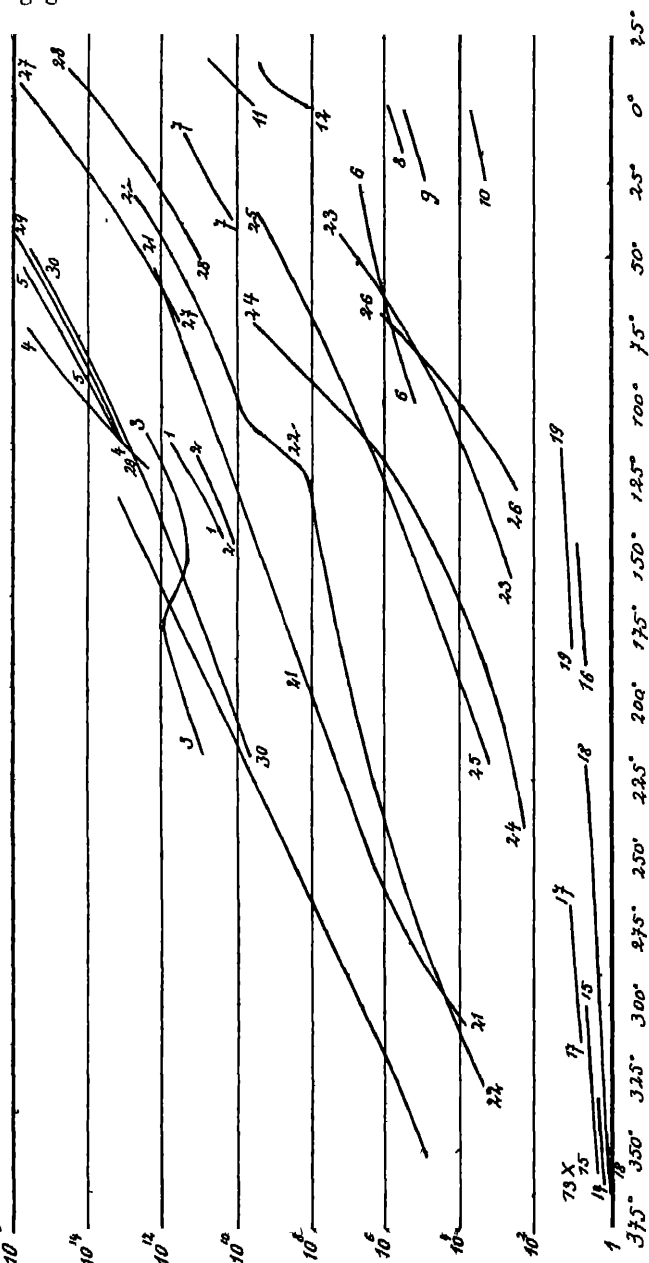
Die Resultate sind in folgender Kurventafel (Fig. 48) wiedergegeben.

1, 2, 3: Schwefel, geschmolzen. — 4 Prismatischer Schwefel, fest. — 5: Fester Schwefel, teilweise monoklin — 6 Phosphor, geschmolzen. — 7: Phosphor, fest. — 8. Destilliertes Wasser, stark isolierend. — 9: Destilliertes Wasser — 10: Leitungswasser. — 11. Eis aus destilliertem Wasser — 12 Eis aus Leitungswasser — 13. Kaliumchlorat, geschmolzen — 14: Natriumnitrat, geschmolzen. — 15: Kaliumnitrat, geschmolzen. — 16: Ammoniumnitrat, geschmolzen. — 17 Zinkchlorid geschmolzen. — 18. 1 Äq. Kaliumnitrat + 1 Äq. Natriumnitrat, geschmolzen. — 19: 2 Äq. Ammoniumnitrat + 1 Äq. Kaliumnitrat + 1 Äq. Natriumnitrat, geschmolzen. — 20: Kaliumchlorat, fest. — 21. Natriumnitrat, fest. — 22: Kaliumnitrat, fest. — 23: Ammoniumnitrat, fest. — 24: Zinkchlorid, fest. — 25: 1 Äq. Kaliumnitrat + 1 Äq. Natriumnitrat, fest. — 26. 2 Äq. Ammoniumnitrat + 1 Äq. Kaliumnitrat + 1 Äq. Natriumnitrat, fest. — 27: Gewöhnliches Kalkglas. — 28 Böhmisches Glas. — 29: Bleiglas — 30: Porzellan.

Fig. 48. Leitvermögen verschiedener Salze nach Foussereau

Es ergaben sich folgende Werte für die spezifischen Widerstände in Ohm pro Kubikcentimeter:

Kaliumchlorat. Schmelzpunkt: 359°.

359	4,19

Kaliumnitrat. Schmelzpunkt: 327°.

329	1,66
335	1,57
344	1,47
355	1,31

$$W = 6{,}088 - 0{,}01346 \cdot t.$$

Natriumnitrat. Schmelzpunkt: 298°.

300	2,27
303	2,21
310	2,10
320	1,90
330	1,79
340	1,67
356	1,50

$$W = 21{,}158 - 0{,}1053 \cdot t + 0{,}0001411 \cdot t^2.$$

Mischung von 1 Äquivalent Kaliumnitrat + 1 Äquivalent Natriumnitrat. Schmelzpunkt: 219°.

219	2,40
232	2,16
246	1,91
261	1,69
270	1,57
283	1,41
306	1,25
332	1,03
342	0,955
355	0,862

$$W = 9{,}047 - 0{,}04213 \cdot t + 0{,}00005399 \cdot t^2.$$

Ammoniumnitrat. Schmelzpunkt· 153°.

154	3,09
164	2,72
174	2,57
177	2,43
188	2,09

$$W = 5{,}735 - 0{,}007148 \cdot t - 0{,}00006510 \cdot t^2.$$

Mizchung von 2 Äquivalenten Ammoniumnitrat + 1 Äquivalent Kaliumnitrat + 1 Äquivalent Natriumnitrat. Schmelzpunkt. 126°.

140	4,86
146	4,65
151	4,48
161	4,11
172	3,69
180	3,45

$$W = 9{,}859 - 0{,}03571 \cdot t.$$

Zinkchlorid. Schmelzpunkt. 256°.

258	4,47
265	4,10
280	3,60
288	3,39
296	3,20
302	3,03
310	2,90

$$W = 31{,}190 - 0{,}1646 \cdot t + 0{,}0002366 \cdot t^2.$$

Foussereau beschäftigte sich mit der Frage, welcher Zusammenhang zwischen den Reibungskoëffizienten und dem Leitvermögen der geschmolzenen Salze existiere. Um diese Frage zu beantworten, bestimmte Foussereau den Koëffizienten der inneren Reibung der erwähnten Körper nach der Methode von Poiseuille. Das zu untersuchende Salz wurde in einer Porzellankapsel eingeschmolzen, die in ein Bad aus dem gleichen geschmolzenen Salze eintauchte (Fig. 49). In die Porzellankapsel tauchte ein einseitig umgebogenes und an dieser Stelle sehr stark ausgezogenes Glasrohr, so dass das umgebogene Ende horizontal in dem Porzellangefäss zu liegen kam. Das andere Ende des Glasrohres wurde mittels eines Kautschukschlauches mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt. Unter dem Einflusse der Differenz der inneren Drucke vom äusseren gelangte die geschmolzene Masse durch das Kapillarrohr in den weiteren Teil des Glasrohres. Der äussere Druck wurde am Barometer, der innere an dem Manometer der Luftpumpe abgelesen. Man bestimmte ferner die Zeit, welche erforderlich war, das geschmolzene Salz bis zu bestimmten Steighöhen im Glasrohre aufsteigen zu lassen. Bei jeder Beobachtungsserie wurde auch der umgekehrte Weg eingeschlagen und durch Druckerhöhung in der Luftpumpe das Salz wieder aus dem Rohr ausgetrieben. Solcherart wurde bei verschiedenen Temperaturen operiert Endlich wurde mit

derselben Röhre ein Vergleichsversuch in derselben Weise mit destilliertem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur angestellt. Mit Ammoniumnitrat oder einem Gemische dieses Salzes liessen sich die Versuche nicht in derselben Weise anstellen, weil sich dieses geschmolzene Salz unter dem Einflusse eines Minderdruckes zersetzte. Es wurde hier daher nur der umgekehrte Vorgang, Ausfluss durch Druck, angewendet. Nach den Untersuchungen von Poiseuille ist die Durchflussgeschwindigkeit einer Flüssigkeit durch eine genügend lange Kapillare proportional dem Druck, proportional der vierten Potenz des Durchmessers der Kapillare und umgekehrt proportional der Lange derselben. Bezeichnet man mit t die Zeitdauer des Aus- oder Einfliessens zwischen zwei Marken des Beobachtungsgefasses, mit P den Druck, mit a den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases, mit Θ die Temperatur, dann ist A die Dauer des Aus- oder Einflusses, welche man beobachtet haben wurde, unter der Einheit des Druckes, wenn das Gefass die Dimensionen bei 0° beibehalten haben würde, gegeben durch die Formel:

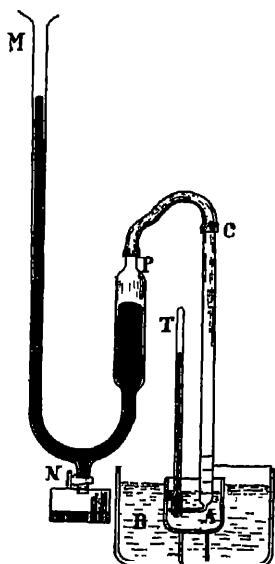



Fig. 49.

$$A = P \cdot t\,(1 - a\Theta).$$

Für den gleichen Apparat ist A proportional dem Reibungskoëffizienten h der Flussigkeit. Bezeichnet A' die analoge Grösse für Wasser bei der entsprechenden Temperatur Θ', erhalten mit demselben Rohr und demselben Volumen Flüssigkeit, und bezeichnet ferner h' den inneren Reibungskoëffizienten des Wassers bei derselben Temperatur, so gilt die Gleichung:

$$\frac{h}{h'} = \frac{A}{A'},$$

aus welcher Formel man h bestimmen kann. Als Ausdehnungskoëffizienten des Glases benutzte Foussereau den Wert $\frac{1}{38700}$, welcher nur wenig von den kubischen Ausdehnungskoëffizienten verschiedener Glassorten abweicht. Diese Temperaturkorrektion ist übrigens sehr klein, sie erreicht nicht $^1/_{100}$ des Wertes von A. Diese Bestimmung erfordert daher keine grossere Genauigkeit.

Das Resultat der Untersuchungen Foussereaus ist in folgender Tabelle wiedergegeben:

Temperatur	Reibungskoëffizient h	Spezifischer Widerstand W	$\frac{h}{W}$
Kaliumchlorat.			
359	2,559	4,19	0,611
Kaliumnitrat.			
334	1,836	1,585	1,158
340	1,748	1,514	1,155
358	1,515	1,266	1,197
Natriumnitrat.			
305	2,654	2,179	1,218
320	2,376	1,900	1,251
329	2,203	1,801	1,223
340	2,008	1,670	1,202
355	1,781	1,511	1,179
Mischung von 1 Äquivalent Kaliumnitrat + 1 Äquivalent Natriumnitrat.			
232	4,041	2,160	1,871
242	3,787	1,990	1,903
266	3,787	1,990	1,903
266	3,224	1,623	1,986
287	2,771	1,382	2,005
304	2,394	1,264	1,894
313	2,294	1,191	1,926
332	1,881	1,030	1,826
348	1,712	0,8907	1,922
359	1,603	0,8500	1,886
Ammoniumnitrat.			
162	2,477	2,794	0,887
185	1,980	2,183	0,907
Mischung von 1 Äquivalent Ammoniumnitrat + 1 Äquivalent Kaliumnitrat + 1 Äquivalent Natriumnitrat.			
138	7,251	4,930	1,471
172	5,616	3,690	1,522
Zinkchlorid.			
262	50,9	4,259	11,85
301	34,7	3,058	11,35

Foussereau kommt zu folgenden Schlüssen. Der spezifische Widerstand ist für jedes Salz bei den verschiedenen Temperaturen proportional dem Koëffizienten der inneren Reibung. Vergleicht man jedoch die verschiedenen Salze untereinander, so scheint keine ein-

fache Beziehung zwischen Reibungskoöffizient und Leitvermögen zu existieren, weder zur Volumeneinheit, noch zum chemischen Äquivalent. Nur in einem und demselben Medium folgt der Widerstand den Änderungen der inneren Reibung des Mediums, von einem Medium zum anderen tritt ein neues, das Leitvermögen bedingende Moment hinzu.

Foussereau untersuchte auch das Leitvermögen dieser Salze in festem Zustande (siehe S. 180) und kommt zu dem Resultat, dass in der Nähe des Schmelzpunktes ein sehr grosser Unterschied im Leitvermögen zu Tage tritt, was er durch folgende Tabelle veranschaulicht.

Salz	Fest: Temperatur	Fest: spezifischer Widerstand	Flüssig: Temperatur	Flüssig: spezifischer Widerstand
Kaliumchlorat	352	79 800	359	4,19
Natriumnitrat	289	64 600	300	2,27
Kaliumnitrat	320	7 100	329	1,66
Mischung: Kaliumnitrat und Natriumnitrat	212	2 920	219	2,40
Ammoniumnitrat	130	2 840	154	3,09
Mischung: 2 Äquivalente Ammoniumnitrat, 1 Äquivalent Kaliumnitrat, 1 Äquivalent Natriumnitrat	125	1 530	140	4,86
Zinkchlorid	240	139	258	4,47

Die direkte Bestimmung der Widerstandsänderung beim Schmelzpunkte wurde von Foussereau im Hinblick darauf nicht unternommen, dass die Erstarrung der geschmolzenen Salze nicht plötzlich, sondern allmählich erfolgt. Bezüglich des Kaliumnitrats ist noch eine Anomalie hervorzuheben, welche Foussereau auffand. Der Widerstand des Salzes steigt regelmässig beim Abkühlen bis auf ungefähr 130°. Zwischen 130° und 106° findet ein besonders starkes Ansteigen des Widerstandes statt. Diese Veränderung hängt nach Foussereau wahrscheinlich mit einem Dimorphismus des Salzes zusammen.

Eine weitere Untersuchung über das Leitvermögen geschmolzener Salze rührt von E. Bouty und L. Poincaré her („Ann. de Chim. et de Phys.“ [6], Bd. 17, S. 52 [1889]). Angesichts der etwas komplizierten und für Erlangung genauer Resultate schwer zu handhabenden Methode Foussereaus legten sich diese Forscher die Frage vor, ob es wohl möglich wäre, eine Methode zur Messung des elektrischen Widerstandes anzuwenden, welche von Bouty bereits

früher („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 3, S. 433) zur Bestimmung des Leitvermögens wässeriger Lösungen angewendet wurde. Die Methode besteht im wesentlichen darin, die Potentialdifferenz zu bestimmen zwischen den Enden einer kapillaren Flüssigkeitsschicht. Dieselbe befindet sich in einem Kapillarrohr, das zwischen zwei weiteren Röhren eingeschmolzen ist, die in zwei Trichter ausmünden. Das Rohr befindet sich in einem isolierenden Bade von konstanter Temperatur. Bei der direkten Verwendung dieser Methode bei den geschmolzenen Salzen stösst man auf bedeutende Schwierig-

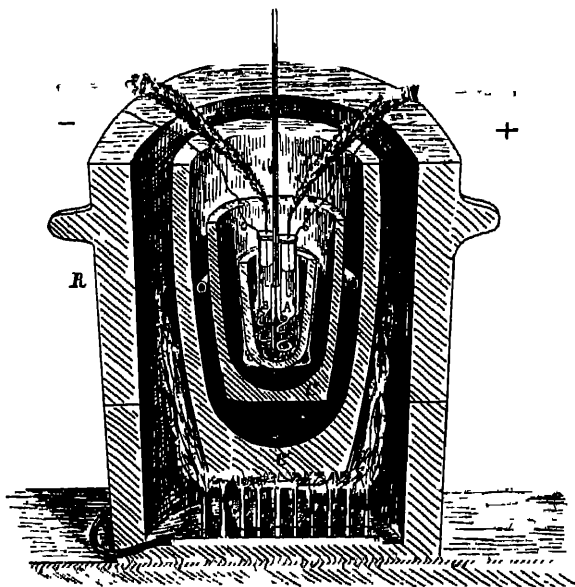



Fig 50

keiten. Zu diesem Zwecke müssen die Nebenströme vermieden werden, die sich vermöge des Leitvermögens des Glases bei höherer Temperatur einstellen. Das Widerstandsgefäss wurde in einem Luftbade erhitzt.

Das Widerstandsgefäss (Fig. 50) ist von gedrungener Form, so dass die Kapillare, für die durchwegs eine gleichmässige Temperatur erforderlich ist, nicht höher als 4,5 cm ist. Das Gefäss ist von einem Asbestsack umgeben, der in einem Drahtgewebe ruht. Der Heizapparat setzt sich aus zwei Tiegeln (aus Eisen) *C* und *c* zusammen. Der innere Tiegel besass eine Tiefe von 11 cm und war durch einen Eisentrichter nach oben verlängert und vom äusseren Tiegel durch kleine, schlecht leitende Stäbe in einer Entfernung von 1 cm festgehalten. Der äussere Tiegel *c*, der mehr als 5 kg wog, war mittels

eines zylindrischen Trichters aus Kupfer nach oben verlängert und bot eine Heizfläche von 8 dm². Er wurde von einer Serie von Bunsenflammen vollständig umspült. Das gesamte System befand sich in einem Ofen aus feuerfestem Material *R*. Da auf diese Weise die inneren Tiegel die Temperaturen sehr langsam annehmen, so ist es möglich, die Temperatur im Innern längere Zeit konstant zu halten. Unterhalb 390° konnte ein Quecksilberthermometer angewendet werden, das bis 400° geteilt war, und welches mit dem Luftthermometer verglichen war. Eine Nullpunktskorrektur wurde angebracht. Oberhalb 390° kam ein Luftthermometer in Verwendung. Als Elektroden dienten Asbestfäden.

Das Rohr eines gewöhnlichen Elektrodengefasses tauchte in ein isoliertes Gefass *V* (Fig. 51), das eine Schmelze des gleichen wie das untersuchte Salz enthielt. Das Gefäss wurde durch eine lange Glasröhre mit einem Asbestfaden verbunden, dessen spitzes Ende in das Trichterrohr des Widerstandsgefässes mundete. Der Asbestfaden imprägnierte sich in seinen oberen Teilen mit der Lösung, mit geschmolzenem Salz in seinen unteren Teilen. Man erhält ihn während der Versuche auf einem möglichst konstanten Feuchtigkeitsgrad durch Regulierung des Salzzuflusses. Der Faden muss vollständig biegsam bleiben, ohne dass das Wasser in das Innere des Widerstandsgefässes eindringt. Nach Bouty und Poincaré wäre auf diese Weise ein völlig symmetrisches System geschaffen, auch wenn die Temperatur der Fäden eine verschiedene ist. Die eigene elektromotorische Kraft der Asbestfäden ist unter den ungünstigsten Verhältnissen 0,013 Volt, für gewöhnlich nur 0,001 Volt. Solcherart glauben Bouty und Poincaré ihre Messungen auf $^1/_{200}$ des Wertes genau ausgeführt zu haben, was sie im Gegensatz zu der Arbeit von Foussereau betonen zu müssen glauben. Dies mag wohl vom rein physikalischen Standpunkt aus angängig sein, allein nach unseren heutigen Kenntnissen der Eigenschaften geschmolzener Salze üben auch nur ganz geringe Spuren von Wasser (siehe Teil I, S. 15 u. 135) auf diese sehr bedeutende Wirkungen aus und hiernach muss die Methode von

Fig. 51

Bouty und Poincaré vom chemischen Standpunkte als bedenklich erscheinen. Immerhin sind die von ihnen untersuchten Salze gegen Feuchtigkeit relativ noch am wenigsten empfindlich. Folgende Resultate wurden mit Kaliumnitrat erhalten.

Kaliumnitrat.

Temperatur	Widerstand	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
335	1,516	0,6574	0,6696
340	1,454	0,6830	0,6879
345	1,420	0,7042	0,7060
350	1,381	0,7241	0,7241
355	1,346	0,7429	0,7422
360	1,314	0,7610	0,7603
365	1,284	0,7787	0,7784
370	1,255	0,7967	0,7965
375	1,227	0,8149	0,8146
380	1,200	0,8333	0,8327
385	1,175	0,8510	0,8508
390	1,151	0,8688	0,8689
433,5	0,971	1,0298	1,0264
513	0,780	1,2820	1,3141

Die berechneten Werte wurden nach folgender Formel erhalten:

$$L = 0{,}7241\,(1 + 0{,}055\,[t - 350]).$$

L bezeichnet das Leitvermögen in reziproken Ohms.

Natriumnitrat ergab zwischen den Temperaturen 324° bis 380°:

$$L = 1{,}302\,(1 + 0{,}00497\,[t - 350]).$$

Die Dichte der beiden Nitrate erwies sich um 350° für beide zu 1,84; demgemäss berechnen Bouty und Poincaré die Konzentration im Liter bei dieser Temperatur fur.

Kaliumnitrat . . . . . $\frac{1840}{101} = 18{,}22,$

Natriumnitrat . . . . . $\frac{1840}{85} = 21{,}64.$

Hieraus ergibt sich das Molekularleitvermögen:

Kaliumnitrat 0,0397,

Natriumnitrat . . . . 0,0602.

Bouty und Poincaré stellten sich auch die Frage, ob es möglich sei, das Leitvermögen des Gemisches zweier geschmolzener Salze aus dem bekannten Leitvermögen der Komponenten zu berechnen. Sie verwendeten zu diesem Zweck ein Gemisch von Kalium- und Natriumnitrat. Diese beiden Salze besitzen sehr ähnliche physikalische Eigenschaften. Ihre Dichte beträgt beim Schmelzpunkt 1,86

und 1,88, die Ausdehnungskoëffizienten sind auch ungefähr dieselben, etwa 0,0005. Nach Foussereau sind die Koeffizienten der inneren Reibung bei 340° 2,748 und 2,008. Hiernach glaubten Bouty und Poincaré einfache Verhältnisse beim Leitvermögen eines Gemisches beider Salze erwarten zu dürfen. Da der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens beider Salze identisch ist, so kann man annehmen, dass derselbe für die Mischung ebenfalls der gleiche sein werde.

Es seien p und q die Gewichtsmengen Kalium-, resp. Natriumnitrat, welche gemengt werden, dann musste das Leitvermögen der Mischung zwischen 300° und 400° durch die Formel gegeben sein:

$$L = \frac{0{,}7241 \cdot p + 1{,}302 \cdot q}{p + q} (1 + 0{,}005\, [t - 350]).$$

Um diese Formel zu prüfen, bestimmten Bouty und Poincaré acht Mischungen, und es zeigte sich, dass es in der Tat möglich war, jedesmal die Gültigkeit der Formel zu erweisen Folgende Resultate wurden erhalten:

Mischung von Kalium- und Natriumnitrat.

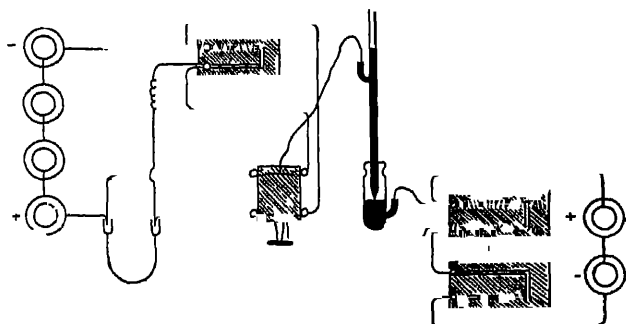
Mischung p	Mischung q	Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
0,9144	0,0855	346,6	0,799	0,760
0,8	0,2	332,8	0,754	0,768
0,7142	0,2857	343,3	0,823	0,850
0.543	0,456	344,9	0,961	0,963
0,5	0,5	306,7	0,823	0,794
0,393	0,606	321,3	0,911	0,921
0,2857	0,7142	313,7	0,932	0,928
0,2	0,8	336,7	1,060	1,109

Das Gemisch aus gleichen Teilen und die an Natriumnitrat reicheren Mischungen zersetzen sich bei höheren Temperaturen, bei den hier angeführten noch nicht.

Eine weitere grundlegende Arbeit über das Leitvermögen geschmolzener Salze verdankt man dem einen der beiden oben genannten Forscher, L. Poincaré („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 21, S. 289 [1890]). Die Methoden, welche Poincaré anwandte, waren je nach der Temperatur etwas verschieden.

Beobachtungsmethode unterhalb 500°. Bis 500° und auch etwas höher kann man ohne weiteres Glasgefässe verwenden. Um die Widerstandsgefässe zu erhitzen, verwendete Poincaré ein Luftbad, welches in einem Perrotschen Ofen von sehr grossen Dimensionen untergebracht war. Solcherart konnte er im Innern des Ofens auf ein Temperaturfeld von genügender Gleichmässigkeit rechnen. Pionchon („Ann. d. Chim. et

de Phys." [6], Bd. 11, S. 33) studierte dieses Temperaturfeld gelegentlich seiner Untersuchung über die spezifische Wärme der Metalle bei hohen Temperaturen. Das Widerstandsgefass besass in seiner kapillaren Partie eine Hohe von 4,5 cm. Es war umgeben von einem Asbestsack, der des weiteren von einem Metallgewebe umgeben war. Der so entstandene Korb befand sich in einem Eisentiegel, der mittels nicht leitender kleiner Stabchen in einem zweiten, sehr massiven Eisentiegel untergebracht war, so dass die Entfernung der beiden Tiegelwände 1 cm betrug. Die Gleichmassigkeit der Temperatur war hierdurch gegeben; die Konstanz der Temperatur schatzt Poincaré auf 1 bis 2 Minuten, ein genügender Zeitraum, um die Messung vorzunehmen. Platinelektroden eignen sich zu den Versuchen, bei welchen Gleichstrom angewendet wurde, weniger gut, auch wenn sie platiniert sind, polarisieren sie sich stark

Fig 52

und sehr unregelmässig. Poincaré verwendete daher mit sehr glücklichem Griffe Silberelektroden. Bei diesen findet niemals ein plötzlicher Sprung der elektromotorischen Kraft der Polarisation statt, diese ändert sich vielmehr regelmassig mit der Temperatur. Durch Hinzufügen von ein wenig Silberhaloid zu dem geschmolzenen Salz kann man, wie Poincaré hervorhebt, die Polarisation zwischen den Silberelektroden völlig zum Verschwinden bringen. Es ist natürlich nicht von vornherein zuzugeben, dass das Hinzufügen von Silberhaloïd das Leitvermögen des zu untersuchenden Salzes nicht beeinflussen werde. Poincaré bringt jedoch eine Korrektur an seinen Messungen dadurch an, dass er die in Gemeinschaft mit Bouty (siehe S. 204) für Mischungen von Kalium- und Natriumnitrat gefundene Regel als allgemein gültig voraussetzt, nach welcher das Leitvermögen geschmolzener Gemische aus dem Leitvermögen der Komponenten berechnet werden kann. Die Wider-

stande wurden in folgender Schaltung mit Hilfe von Gleichstrom und des Kapillarelektrometers gemessen (Fig. 52).

Beoachtungsmethode oberhalb 500°. Oberhalb des Schmelz- oder Erweichungspunktes des Glases entstehen nach Poincaré Schwierigkeiten dadurch, dass es nicht möglich war ein Porzellangefäss von der passenden, aber komplizierten Form der verwendeten Glasgefässe zu erhalten. Poincaré richtete daher die Versuchsanordnung folgendermassen ein (Fig 53).

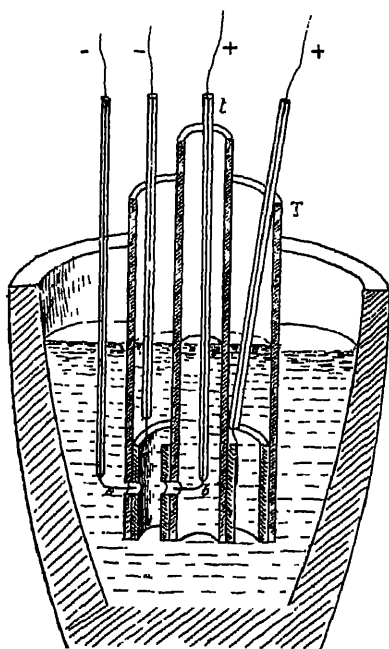



Fig. 53.

Ein Tontiegel C wurde mit dem geschmolzenen Salz bis zu 8 cm Höhe angefüllt. In das Gefäss ragt senkrecht ein Porzellanrohr T hinein, dessen Radius R' betragen möge. Im Innern dieses Rohres und gut in demselben zentriert, befindet sich ein zweites Porzellanrohr t von derselben Länge, doch vom Radius R''. Das äussere Rohr T ist auf seiner Innenfläche bis auf eine Höhe von 4 bis 5 cm von unten mit einem Metallfutter ausgekleidet. Das innere Rohr ist in gleicher Weise auf seiner Aussenfläche vorgerichtet. Die Höhe der Auskleidung betrage h. An die Metallbelege sind Drähte befestigt, die in Tonröhren nach aussen führen. Ferner sind die beiden Porzellanröhren mitsamt den Metallbelegungen an je einer Stelle perforiert. Die beiden Löcher a und b befinden sich in der Mitte der Höhe h. Jeweils gegenüber diesen beiden Löchern mündet das freie Ende zweier parasitärer Elektroden, die ebenfalls in Porzellanröhren nach aussen laufen. Die beiden parasitären Elektroden dienen dazu, die Potentialdifferenz zwischen den Metallbelägen zu ermitteln und dürfen die letzteren in keiner Weise berühren. Misst man solcherart den Widerstand w, so berechnet sich das spezifische Leitvermögen des untersuchten Salzes zu:

$$L = \frac{l \frac{R_1}{R_2}}{2\pi h \cdot w}$$

Eine zweite Methode, welche Poincaré noch öfters anwandte, bestand in folgendem (Fig. 54).

Ein senkrechtes Rohr *T* aus Porzellan von etwa 10 cm Höhe und etwa 0,7 cm innerem Durchmesser und 0,3 cm Wandstärke taucht in das geschmolzene Salz bis auf eine Tiefe von 8 cm ein. Das Rohr ist an seiner Unterseite durch eine Metallplatte geschlossen (*a*), die mit einem Loch versehen ist. Hieran ist ein durch ein Tonrohr isolierter Draht befestigt, der mit dem einen Pol der Batterie verbunden ist. Im Innern des Rohres *T* befindet sich in einer Höhe von 6 cm über dem Boden eine zweite Metallplatte, die mit dem

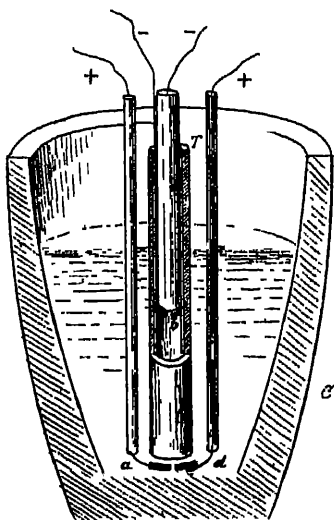



Fig 54.

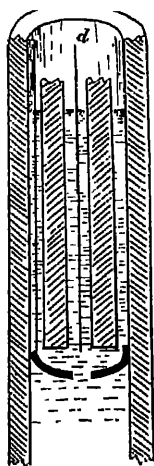



Fig 55.

anderen Pol der Batterie verbunden ist (*b*). Eine parasitäre Elektrode *d* befindet sich gegenüber dem Loch der Metallplatte *a*, dieselbe ist natürlich ebenfalls gut isoliert. Einrichtung und Isolation der zweiten parasitären Elektrode, die sich gegenüber der Metallplatte *b* befindet, ist aus Fig. 55 ersichtlich.

In diesem Falle ist der gemessene Widerstand derjenige einer Zylindersäule von 6 cm Höhe und 0,7 cm Weite, doch muss in diesem Falle der Ausdehnungskoëffizient des Porzellans berücksichtigt werden. Bei allen Versuchen bediente sich Poincaré Lamellen und Drähten aus Silber. Bei den höheren Temperaturen ist ein besonderer Zusatz von Silbersalz meist nicht erforderlich, die Polarisationslosigkeit des Systems stellt sich von selbst ein. Um absolute Werte zu erhalten, könnte man nach Poincaré die Dimen-

sionen der gemessenen Säulen auswerten, allein Poincaré zog es vor, den Vergleich dadurch herzustellen, dass das Elektrodengefass in normaler Kaliumchloridlösung geeicht wurde. Für diese wurde bei der Berechnung der Wert von Bouty, 15,415 Ohms, bei 0° zu Grunde gelegt.

Zur Temperaturmessung verwendete Poincaré bis 450° ein Baudinsches Thermometer. Fur Temperaturen über 450° diente das Le Chateliersche Thermoelement: Platin, Platin-Rhodium (10 Prozent).

Als Fixpunkte wurden folgende angenommen:

Siedepunkt des Wassers	100°,
Stickstoffthermometer	400°,
Siedepunkt des Kaliumnitrates . . .	413°,
Siedepunkt von Selen	665°,
Schmelzpunkt von Kaliumsulfat . .	1015°.

Die Berechnung der Resultate geschah in folgender Weise: Das Widerstandsgefäss wurde zur Eichung in normale Kaliumchloridlösung eingetaucht, es ergab sich:

Versuch 1	4571 Ohm	bei 12,1° C.,
„ 2	4580 „	„ 12,1° C.

Wenn die Röhre mit einer Lösung gefüllt wäre, deren spezifischer Widerstand 1 Ohm wäre, würde die Flüssigkeitssäule folgenden Widerstand besitzen:

$$\frac{4575{,}5\,(1 + 0{,}0029 \cdot 12{,}1)}{15{,}415} = 400{,}74 \text{ Ohm}$$

Dividiert man nun den erhaltenen Widerstand von 400,74 Ohm durch den gemessenen Widerstand, wenn das Rohr mit geschmolzenem Salz gefullt ist, so erhält man das Leitvermogen des Salzes bei der betreffenden Temperatur in reziproken Ohm. Mit Silbernitrat in geschmolzenem Zustande gefüllt, betrug dieser Widerstand z. B. 353,3 Ohm, mithin beträgt das Leitvermögen des geschmolzenen Silbernitrats bei 319,5° C.:

$$\frac{400{,}74}{353{,}3} = 1{,}134.$$

Die so erhaltene Zahl muss wegen der Ausdehnung des Widerstandsgefässes in der Wärme ein wenig korrigiert werden. Das wahre Leitvermogen ergibt sich durch Multiplikation mit dem Faktor $(1 - k \cdot t)$, hierbei bedeutet t die Temperaturerhebung während des Experimentes uber die Temperatur von 12,1° C. und k den Ausdehnungskoeffizienten des Widerstandsgefässes. Die Korrektur ist jedoch, wie Poincaré hervorhebt, ausserordentlich klein; da k z. B.

für Glas $917 \cdot 10^{-6}$ ist, so bewirkt dies erst eine Änderung in der dritten Dezimale.

Die Resultate der Untersuchung Poincarés sind in folgenden Tabellen zusamengefasst:

Silbernitrat.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
272	0,970	0,970
282	1,002	1,004
296	1,061	1,052
310	1,091	1,096
316	1,131	1,118
325	1,159	1,152
332	1,180	1,175
337	1,190	1,191
344	1,209	1,215
375	1,320	1,320

$L = 1{,}220\,(1 + 0{,}00272\,[t - 350])$.

Ammoniumnitrat.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
172	0,320	0,319
187	4,369	0,362
202	0,397	0,405
213	0,447	0,438

$L = 0{,}400\,(1 + 0{,}0073\,[t - 200])$.

Kaliumchlorid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
702	1,20	1,20
730	1,63	1,54
755	1,82	1,85
770	2,05	2,03
800	2,40	2,40

$L = 1{,}788\,(1 + 0{,}0068\,[t = 750])$.

Natriumchlorid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
720	2,87	2,78
740	3,22	3,20
750	3,40	3,40
770	3,77	3,81
780	4,09	4,01

$L = 3{,}40\,(1 + 0{,}0060\,[t - 750])$.

Calciumchlorid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
710	1,00	0,95
744	1,13	1,11
750	1,16	1,16
760	1,22	1,21

$$L = 1,16\,(1 + 0,0046\,[t - 750]).$$

Wohlgetrocknetes Calciumchlorid enthält noch 2 Äquivalente Wasser, es schmilzt darin und verliert es bei ungefähr 500° C. Das Leitvermögen des wasserhaltigen Calciumchlorides beträgt bei 500° C. nur 0,142, ist also zehnmal so klein, als das des trocken geschmolzenen Salzes.

Bleichlorid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
508	1,56	1,56
520	1,60	1,61
540	1,71	1,71
605	2,00	2,02
664	2,32	2,32
730	2,66	2,65

$$L = 1,56\,(1 + 0,003\,[t - 508] + 0,000\,0007\,[t - 508]^2).$$

Kaliumbromid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
710	1.24	1,21
735	1,35	1,30
750	1,40	1,40
765	1,47	1,49
770	1,59	1,53
790	1,72	1,65

$$L = 1,40\,(1 + 0,0045\,[t - 750]).$$

Natriumbromid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
710	2,40	2,34
750	2,85	2,85
760	2,95	2,98
780	3,27	3,23
800	3,52	3,49

$$L = 2,85\,(1 + 0,0045\,[t - 750]).$$

Kaliumjodid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
605	1,00	0,95
618	1,08	1,01
640	1,07	1,11
650	1,16	1,16
680	1,29	1,29

$$L = 1{,}16\,(1 + 0{,}004\,[t - 650]).$$

Natriumjodid.

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
615	2,00	1,98
650	2,30	2,30
670	2,43	2,48
680	2,59	2,58
700	2,72	2,76

$$L = 2{,}30\,(1 + 0{,}004\,[t - 650]).$$

Poincaré diskutiert die erhaltenen Resultate und spricht folgende Ansicht aus In allen Fällen wächst das Leitvermögen der geschmolzenen Salze mit der Temperatur. Die lineare Beziehung $L_t = L_0\,(1 - a\,[t_1 - t_0])$ besitzt keine allgemeine Gültigkeit. Vielmehr steigt das Leitvermögen der geschmolzenen Salze bei höherer Temperatur rascher mit der Temperatur an, als es dieser Formel entspricht.

Poincaré bestimmte auch die Dichte der von ihm untersuchten Salze in geschmolzenem Zustand und sucht die Beziehung dieser Grösse zum Leitvermögen auf. Die Resultate sind folgende:

Salz	Temperatur	Dichte d	$a \cdot 10^3$	$a\,d\,10^3$
Kaliumnitrat .	350	1,84	5,0	9,20
Natriumnitrat . .	350	1,84	5,0	9,20
Silbernitrat . . .	350	3,90	2,7	10,5
Ammoniumnitrat .	200	1,36	7,3	9,71
Kaliumchlorid . .	750	1,63	6,8	11,0
Natriumchlorid . .	750	1,65	6,0	9,36
Bleichlorid . . .	600	5,21	2,0	11,0
Calciumchlorid . .	750	2,21	4,6	10,2
Kaliumbromid . .	750	2,10	4,5	9,45
Natriumbromid . .	750	2,20	4,5	9,90
Kaliumjodid . . .	650	2,61	4,0	10,4
Natriumjodid . .	650	2,65	4,0	10,6

a bedeutet den Temperaturkoëffizienten des Leitvermögens, entsprechend obiger Formel.

Aus vorstehender Tabelle ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, dass das Produkt $a \cdot d$ als konstant angesehen werden darf. Nimmt man nach Poincaré an, die Dichte der geschmolzenen Salze ändere sich nach der Formel $d = A(1 + b \cdot t)$, wo A eine Konstante, b den Ausdehnungskoëffizienten bedeutet, so wurde sich die Gleichung des Leitvermogens der geschmolzenen Salze ergeben zu:

$$L = K \cdot e^{A\left(t + \frac{b}{2} t^2\right)}.$$

Im weiteren Verlaufe seiner Untersuchungen bestimmte dann Poincaré auch die Molekularleitvermogen der geschmolzenen Salze, wozu ihm obige Tabelle über die Dichten der geschmolzenen Salze als Grundlage diente.

Die Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Salz	Temperatur	Molekulares Gewicht	Konzentration Mol/Liter	Molekulares Leitvermögen
Kaliumnitrat . .	350	101	18,22	0,0397
Natriumnitrat .	350	85	21,64	0,0602
Silbernitrat . .	350	170	22,64	0,0539
Ammoniumnitrat	200	89	18,80	0,0233
Kaliumchlorid .	750	74,5	21,88	0,0813
Natriumchlorid .	750	58,5	28,30	0,1206
Bleichlorid . .	600	278	18,73	0,1132
Calciumchlorid .	750	111	18,91	0,0588
Kaliumbromid .	750	119	17,61	0,0794
Natriumbromid	750	103	21,35	0,1334
Kaliumjodid . .	650	196	15,72	0,0738
Natriumjodid . .	650	150	15,72	0,1301
Kaliumchlorat .	355	122,5	16,32	0,0278
Natriumchlorat .	265	106,5	20,37	0,0320

Das molekulare Leitvermogen ist mit der Temperatur veränderlich, weil das Leitvermogen der Formel $L_t = L_0 (1 + a [t_1 - t_0])$ gehorcht. Das molekulare Leitvermögen m ist:

$$m_t = \frac{L_t \cdot E}{d_t},$$

wobei E das Molekulargewicht bedeutet. Ferner verhalten sich die Dichten wie.

$$\frac{d_t}{d_0} = \frac{1 + b \cdot t_0}{1 + b \cdot t}$$

und hieraus folgt:

$$m_t = m_0 (1 + [a + b] [t_2 - t_0]).$$

Poincaré schliesst ferner, dass das Verhaltnis des Molekularleitvermögens der Kalisalze zu dem der Natriumsalze unabhängig vom Anion ist. Und ferner, dass bei gleicher Entfernung vom Schmelzpunkt das Molekularleitvermögen des Chlorids, Bromids, Jodids desselben Metalles ungefähr das gleiche sei, wie sich aus folgender Tabelle ergibt:

	Schmelzpunkt	Temperatur	Differenz	m
Kalium.				
Chlorid .	700	750	50	0,0813
Bromid .	690	740	50	0,6755
Jodid . .	595	645	50	0,0723
Natrium.				
Chlorid .	715	750	35	0,1206
Bromid .	700	735	35	0,1240
Jodid . .	610	635	35	0,1236

Die Salze mit gleichen Anionen zeigen keine besondere Regelmässigkeit.

Ein weiteres Kapitel seiner Arbeit widmet Poincaré dem Studium geschmolzener Salzgemische. Die Formel.

$$L_t'' = \frac{p\,L_{t_0} + L_{t_0}'}{p+q}\,[1 + a\,(t_1 - t_0)],$$

L_t'' = Leitvermögen des Gemisches bei der Temperatur t.
L_{t_0} = Leitvermögen der einen Komponente bei der Temperatur t_0.
L_{t_0}' = Leitvermögen der anderen Komponente bei der Temperatur t_0.
p und q Gewichtsteile der beiden Komponenten in der Mischung, welche von Poincaré und Bouty für Kalium und Natriumnitrat nachgewiesen wurde, gilt auch für andere Salzgemische. Dies zeigen folgende Mischungen von Kalium- und Natriumchlorid:

Mischung		Leitvermögen	
p	q	gefunden	berechnet
0,66	0,33	2,10	2,33
0,50	0,50	2,62	2,60
0,33	0,66	2,92	2,86

In den vorstehenden Fällen besitzen die gemischten Substanzen ungefähr gleiches spezifisches Gewicht, für Substanzen mit ungleichen spezifischen Gewichten bedeuten dann p und q in der Formel nicht mehr die Gewichte, sondern Volumina.

Die Formel lautet dann·

$$L''_t = \frac{p\,L_t + q\,L'_t}{p+q} = \frac{p\,L_{t_0} + q\,L'_{t_0}}{p+q}\left[1 + \frac{pa+qb}{q+q}\,(t_1 - t_0)\right].$$

Diese Formel findet Poincaré an Mischungen von Kaliumnitrat und Silbernitrat bestätigt.

Mischung		Leitvermögen	
p	q	gefunden	berechnet
0,66	0,33	0,835	0,880
0,50	0,50	0,928	0.972
0,33	0,66	1,013	1,046

p und q bedeuten hier Kubikcentimeter der Komponenten.

Unter Voraussetzung der Allgemeingultigkeit dieser Formel gibt Poincaré einige sehr interessante Gesichtspunkte an, in welcher Weise es moglich sei, mittels des Leitvermögens den Verlauf pyrochemischer Reaktionen zu studieren. Er führt folgende Versuche an. In einem Tiegel wurden 250 g Natriumnitrat eingeschmolzen, und zwar bei 350° C. Das Leitvermögen betrug 1,30. In das geschmolzene Salz wurde hierauf ein Gewicht p von Ammoniumchlorid eingeworfen, wobei sich ein Gas entwickelt und ein fester Körper sich in der Schmelze absetzt. Solange nun bei Fortsetzung dieses Vorganges die Schmelze flüssig bleibt, beträgt das Leitvermögen unverandert 1,30, naturlich unter Einhaltung der Temperatur von 350° C Ist endlich eine grössere Menge Ammoniumchlorid der Schmelze zugefügt, so erstarrt der Tiegelinhalt. Erhitzt man nunmehr die Schmelze auf 700° C., bei welcher Temperatur sie schmilzt, so findet man endlich bei 750° C. ein Leitvermögen von 3,40. Dies ist aber genau das Leitvermögen des Natriumchlorids. Mithin wird bei diesem Versuch das Natriumnitrat vollständig in Natriumchlorid umgewandelt. Ein zweiter Versuch war folgender: Geschmolzenes Borsäureanhydrid leitet zwischen 700 und 900° C. sehr schlecht. Fügt man etwas Aluminiumoxyd hinzu, so bemerkt man, wie sich ein Teil desselben auflöst, aber das Leitvermögen steigt dabei durchaus nicht. Schon Ebelmen („Compt. rend.", Bd. 32) hat nachgewiesen, dass sich das Aluminiumoxyd in diesem Falle in Lösung und nicht in Verbindung befindet. Der Befund des Leitvermögens bestätigt diese Ansicht. Fügt man hingegen statt der Tonerde zu geschmolzenem Borsäureanhydrid kaustische Soda, so löst sich ebenfalls ein grosser Teil davon auf. Dabei steigt das Leitvermögen fast proportional den hinzugefügten Mengen. Von einem gewissen Augenblick ab bleibt

es hingegen konstant, und es beträgt bei 750° C. etwa 0,098. Das Leitvermögen des Borax beträgt bei derselben Temperatur 0,114, was also damit übereinstimmt.

Eine weitere ausführliche Arbeit uber das Leitvermögen geschmolzener Salze rührt von L. Grätz („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 40, S. 18 [1890]) her. Die Salze wurden bei diesen Versuchen in kleinen Porzellannäpfchen von 2,8 cm Hohe und 2,2 cm Durchmesser eingeschmolzen. Die Porzellangefässe standen in einem Sandbade, welches möglichst gleichmässig erhitzt wurde und nach Wegnahme der Flamme sich moglichst langsam abkühlte. In das Salz tauchten viereckige starke Platinelektroden von je 2,25 cm² Fläche, welche fast vor jedem Versuch neu platiniert wurden. Da durch die Zuleitungsdrähte, wenn sie frei durch die Luft gehen, viel Wärme aus dem Salz fortgeführt wird, so wurden dieselben auf etwa 20 cm Länge durch das Sandbad hindurchgefuhrt Hierdurch wurde vermieden, dass sich an den Elektroden infolge Abkuhlung feste Salzkrusten bilden. Das Porzellanrohr war durch einen vierfach durchbrochenen Deckel abgeschlossen für die beiden Elektroden und für die beiden Drähte des zur Temperaturmessung dienenden Thermoelementes. Der Widerstand wurde mittels Wechselstrom, aber mit dem Elektrodynamometer als Nullinstrument gemessen. Die Thermoelemente waren Eisen-Neusilberelemente, in einigen Fallen auch Eisen-Platinelemente, deren elektromotorische Kraft durch die direkten Ausschläge eines mittels eines Daniell-Elementes im Nebenschluss geeichten Wiedemann-Galvanometers gemessen wurde Die Drähte der Thermoelemente werden ebenfalls durch das Sandbad eingeführt. Als Fixpunkte zur Eichung der Temperatur wurden angenommen: Siedepunkt des Wassers, Paraffinbad bis 280° mit dem Quecksilberthermometer gemessen, Schmelzpunkt des Kaliumchlorids 732°. Das Leitvermögen des Porzellans erwies sich als so gering, dass es vernachlässigt werden konnte. Die Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefässes geschah mittels einer Bittersalzlösung. Es wurden die Beobachtungen der Widerstände und Temperaturen stets bei absteigender Temperatur vorgenommen. Obwohl manche Salze beim Erkalten Risse zeigen oder schuppenförmig erstarren, ergeben die Widerstandsmessungen doch gut übereinstimmende Resultate. In den folgenden Tabellen bedeutet k das Leitvermögen in Siemenseinheiten auf $Hg = 1$ bezogen. Der Schmelzpunkt ist mit einem Stern (*) bezeichnet. Aus den Beobachtungen wurden Kurven in verschiedenem Masstabe konstruiert und aus diesen die in den Tabellen angeführten Werte entnommen.

Kadmiumchlorid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
580	1470	470	43
570	1390	460	36
560	1320	450	30
550	1240	440	26
540	1156	430	22
538*	1140	420	19
530	980	410	16
520	620	400	13
510	330	390	10
500	100	380	8,5
490	75	370	7
480	55		

Spuren von Leitung konnten noch bis 200° C. verfolgt werden. Das Leitvermogen des Salzes nimmt in festem Zustande zuerst sehr langsam mit der Temperatur zu, von 500° C. dann rascher bis zum Schmelzpunkt und dann in flüssigem Zustande wieder etwas langsamer.

Kadmiumbromid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
620	302	560	50
610	296	550	25
600	288	540	12,5
590	283	530	7
585*	280	520	4
580	235	510	2,8
570	120		

Kadmiumjodid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
440	3470	350	1850
430	3070	340	1700
420	2780	330	1475
410	2600	320	750
404*	2490	310	130
400	2440	300	55
390	2310	290	15
380	2175	280	6
370	2050	270	2,5
360	1970		

Bei diesem Versuch war es nicht möglich, das Thermoelement in der Flüssigkeit zu halten, da sich dasselbe wahrscheinlich durch aufsteigende Joddämpfe veränderte. Anfangs steigt das Leitvermögen dieses Salzes mit wachsender Temperatur erst langsam an, dann rascher bis etwa 340° C., um von dort sehr langsam wieder zuzunehmen. Der Schmelzpunkt 404° C. macht sich hierbei nicht besonders bemerklich. Spuren von Leitung sind noch bis 210° C. herab zu verfolgen.

Zinkchlorid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
300	1450	260	16
290	900	250	10
280	550	240	5
270	425	230	2
262*	100		

Bei diesem Salze ist der Schmelzpunkt sehr deutlich im Leitvermögen ausgeprägt.

Zinkbromid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
460	1000	380	365
450	900	370	315
440	820	360	250
430	735	350	207
420	650	340	160
410	580	330	125
400	504	320	59
390*	430		

Das Leitvermögen geht hier entgegengesetzt dem Zinkchlorid ohne rapide Änderung durch den Schmelzpunkt hindurch. Unterhalb 320° wird das Leitvermögen bald unmessbar klein. Grätz glaubt einen etwaigen Wassergehalt bei diesen Versuchen vermieden zu haben.

Zinkjodid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
520	1660	460	1140
510	1570	450*	1050
500	1500	440	630
490	1420	430	500
480	1325	420	300
470	1240	410	30

Der Verlauf des Leitvermögens ist ähnlich wie bei Zinkchlorid. Kurz unterhalb des Schmelzpunktes beginnt die Leitung, steigt sehr

rasch in die Hohe, namentlich in der Nahe des Schmelzpunktes, um dann in der Flussigkeit langsamer zuzunehmen.

Bleichlorid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
530	30000	420	400
520*	22500	410	160
510	17000	400	75
500	11400	390	41
490	6800	380	34
480	5300	370	25
470	4000	350	17
460	3000	320	10
450	1750	290	5,5
440	1170	250	2,5
430	750	200	0,8

Das Leitvermogen nimmt erst langsam, dann immer rascher zu, um in der Nähe des Schmelzpunktes dann sehr rasch zu wachsen. Im festen Zustande stimmen die Zahlen für das Leitvermögen nicht sehr gut uberein wegen des starken Wärmeausdehnungsvermögens dieses Salzes.

Bleijodid.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
400	4600	340	2100
390	4400	330	1450
385*	4200	320	1000
380	4000	310	450
370	3600	300	120
360	3000	290	6
350	2500		

Der Schmelzpunkt erscheint hier nicht als ausgezeichneter Punkt.

Kaliumnitrat.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
380	8120	300	4700
370	7730	290	4000
360	7400	280	3550
350	7050	270	3500
340	6700	260	3300
336*	6500	250	2500
330	6000	240	285
320	5800	230	21
310	4900	220	3

Die Kurve geht bis etwa 260° C. von den niederen Temperaturen an stark aufwärts und steigt dann gleichmässig über den Schmelzpunkt hinaus, so dass dieser nicht als ausgezeichneter Punkt erscheint.

Kupferchlorür.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
490	3725	310	1590
480	3225	300	1420
470	2675	290	1000
460	2120	280	700
450	1960	270	525
440*	1960	260	410
420	1960	250	325
400	1950	240	250
380	1925	230	210
370	1910	220	153
360	1890	210	102
350	1870	200	71
340	1820	180	30
330	1770	160	16
320	1700	140	9

Das Leitvermögen steigt von den niederen Temperaturen nicht sehr rasch bis etwa 320° C., um von da an auf eine lange Temperaturstrecke hin konstant zu bleiben, nämlich bis zum Schmelzpunkte. Im flüssigen Zustande wächst dann das Leitvermögen noch ziemlich erheblich. Die lange geradlinige Strecke des Verlaufes des Leitvermögens mit der Temperatur ist eine Eigentümlichkeit dieses Salzes.

Zinnchlorür.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
350	10320	240	5500
340	10270	230	3950
330	10150	220	1825
320	10000	210	625
310	9820	200	360
300	9600	190	60
290	9320	180	35
280	8950	170	22,5
270	8370	160	12,5
260	7600	150	7,5
250*	6650	140	6,0

Das Leitvermögen des wasserfreien Salzes steigt bis 220° langsam an, dann sehr rasch, ohne dass der Schmelzpunkt ein ausgezeichneter Punkt ist.

Antimonchlorür.

Temperatur	$k \cdot 10^8$	Temperatur	$k \cdot 10^8$
210	11,28	150	9,16
200	10,73	140	8,78
190	10,58	130	8,42
180	10,26	120	8,09
170	10,05	110	7,82
160	9,51	100	7,35

Das Salz leitet sehr schlecht, auch in flüssigem Zustand bis nahe an den Siedepunkt (230°) heran, und das Leitvermögen ändert sich nur langsam mit der Temperatur.

Bei Vergleichung der Resultate seiner Untersuchung kommt Gratz zu dem Schluss, dass der Schmelzpunkt nur in wenigen Fällen ein ausgezeichneter Punkt in Rücksicht auf den Gang des Leitvermögens ist. Bei einer Reihe von Salzen tritt eine rapide Änderung des Leitvermögens schon unterhalb des Schmelzpunktes ein, und zwar bei verschiedenen ziemlich tief unterhalb desselben. Endlich bei einer dritten Reihe ist überhaupt nur eine stetige Änderung zu bemerken. Man übersieht diese Verhältnisse nach Grätz am besten, wenn man den Ausdruck $1/k\ (dk/dt)$ bildet und zeichnet. Die so erhaltenen Kurven zeigen dann sehr bestimmte Maxima an bestimmten Stellen, und zwar haben einige noch ein kleineres Nebenmaximum.

Diese Maxima zeigen sich bei folgenden Temperaturen:

Salz	Maximum 1 Grad C.	Maximum 2 Grad C.	Schmelzpunkt Grad C.
Kadmiumchlorid . .	520	—	538
Kadmiumbromid . .	572	—	585
Kadmiumjodid . .	320	—	404
Bleichlorid	420	500	520
Zinkjodid	450	—	450
Zinkchlorid	270	—	262
Kaliumnitrat . . .	245	—	336
Zinnchlorür . . .	200—220	—	250
Silberbromid* . .	420	—	420
Silberchlorid* . . .	500	—	487
Silberjodid* . . .	139	—	550

Die mit Stern (*) bezeichneten Salze sind nach den Messungen von W. Kohlrausch (siehe S. 194) berechnet.

Grätz nimmt an, dass unterhalb des Schmelzpunktes der Salze bereits flüssige Moleküle in denselben vorhanden sind.

Während die Resultate der verschiedenen Beobachter in Rücksicht auf das Leitvermögen der geschmolzenen Salze im grossen und ganzen recht gut übereinstimmen, ist dies insbesondere beim Zinkchlorid (siehe S. 182, 191, 201, 221) nicht der Fall, was auch Ostwald („Lehrbuch", 2. Bd. [1], S. 717, Anm.) hervorhebt. Nachdem nun R. Lorenz gezeigt hatte, dass gerade die Eigenschaften des geschmolzenen Zinkchlorids von dem Wassergehalt dieses Körpers so sehr abhängig sind (siehe Teil I, S. 133), war es wichtig, zu untersuchen, ob die Differenz der für das Leitvermögen dieses Körpers

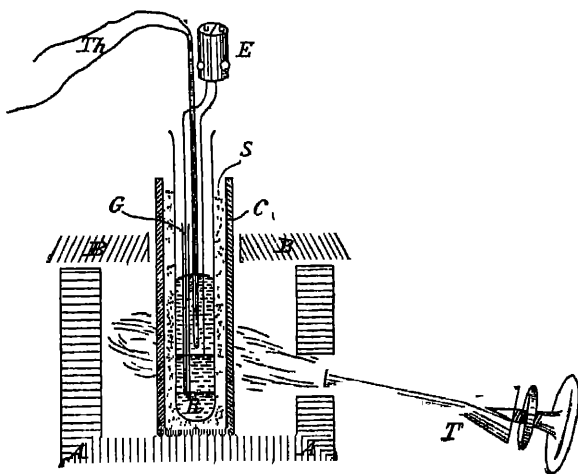



Fig 56.

erhaltenen Werte etwa darauf beruht, dass die gemessenen Zinkchloridsorten verschieden waren. R. Lorenz und H. S. Schultze (H. S. Schultze, „Zeitschr. f. anorg. Chemie", Bd. 20, S. 333 [1899]) untersuchten daher (siehe Teil I, S. 136) das ganz wasserfrei hergestellte Zinkchlorid bezüglich des Leitvermögens vom Schmelzpunkte der Substanz an bis zu ihrem Siedepunkte.

Die Versuchsanordnung (Fig. 56) war die folgende: Als Gefäss zur Aufnahme des Zinkchlorids diente ein schwer schmelzbares Reagenzrohr von 2 cm Durchmesser, welches 7 cm hoch mit diesem Salze gefüllt war. Das Rohr war im ganzen 20 cm lang und tauchte bis auf 15 cm in ein Sandbad ein, das durch einen kräftigen Eisenzylinder von 4 cm innerem Durchmesser gebildet wurde. Die Erhitzung dieses Eisenzylinders geschah in einem Schamotteofen mittels eines kräftigen Teclubrenners. Nachdem das

Zinkchlorid durch Elektrolyse von seinem Wasser- und Salzsäuregehalt in demselben Rohr, in dem die Messung erfolgen sollte, befreit worden war (siehe Teil I, S. 136), wurden zunächst die Elektroden eingeführt, die bei der ersten Versuchsreihe aus Platin, später aus Silber bestanden, das sich vorzüglich bewährte. Die Anordnung der Elektroden war dieselbe wie in dem Leitfähigkeitsgefäss von Arrhenius. Sie waren kreisrund und passten genau in das Rohr hinein, die obere Elektrode hatte ein Loch, durch welches der Zuleitungsdraht der unteren Elektrode hindurchgeführt werden konnte, isoliert durch ein Glasrohr. Die Elektroden besassen eine Dicke von $1/_2$ cm, während die Zuleitungsdrähte $1^1/_2$ mm dick waren; die letzteren waren 25 cm lang und oben, wo sie aus dem Rohre herausragten, zweimal rechtwinklig umgebogen, damit der Elektrodenhalter nach R. Lorenz („Zeitschr. f. Elektrochemie", Bd. 4, S. 359), in dem sie befestigt waren, sich nicht senkrecht über der Öffnung des Rohres befand, sondern neben ihr. Man konnte so das Thermoelement bequemer einführen.

Nachdem die Elektroden bis in die Mitte des geschmolzenen Zinkchlorids eingetaucht und so befestigt waren, wurden zunächst durch vorsichtiges Bewegen des Rohres alle Luftblasen entfernt und dann Rohr und Elektroden zusammen in den vorgewärmten, eisernen Zylinder gebracht Der Zwischenraum wurde dann mit Sand ausgefüllt und mit der Heizung des Ofens begonnen. Sand bewährte sich hierbei besser als ein Metallbad.

Das Thermoelement tauchte bis zur oberen Elektrode in das geschmolzene Zinkchlorid ein und war vor dem Angriff der Zinknebel (siehe Teil I, S. 149 und diese Monographie S. 40) durch ein Glasrohr geschützt. Die andere Lötstelle war durch Eis auf 0° gehalten. Die Messung der Temperatur geschah mit einem empfindlichen d'Arsonval-Galvanometer. Die Genauigkeit der Messung betrug bis 500° etwa 1°, von da an aufwärts 10° für 1 mm Ausschlag der Skala. Das Thermoelement von W. C. Heraeus-Hanau und Keiser & Schmidt-Berlin war von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg mit Prüfungsschein in Millivolt versehen.

Wenn das Thermoelement das Maximum der Temperatur anzeigte, das man zu erreichen wünschte, wobei durch den Siedepunkt des Zinkchlorids bei 720° eine natürliche Grenze gesetzt war, wurde der Brenner weggenommen und die Öffnung des Ofens mit einem Stückchen Schamotte verschlossen. Der hervorragende Teil des Eisenzylinders war mit Asbestpappe bedeckt; die Abkühlung erfolgte hin-

reichend langsam, um alle 10° etwa den Widerstand messen zu können. Die Messung wurde mittels Wechselstromes in der Wheatstoneschen Brücke ausgeführt und das Minimum durch das Telephon bestimmt. Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde vorher und nachher mittels $^1/_{50}$ n. KCl-Lösung bestimmt und aus beiden, jedesmal hinreichend gut übereinstimmenden Werten das Mittel genommen. Die Ausdehnung der Elektroden durch die hohe Temperatur brauchte nicht in Rücksicht gezogen zu werden, da eine diesbezügliche Berechnung eine Grösse ergab, die vollkommen innerhalb der Versuchsfehler fiel. Während die Widerstandsmessung sehr genau ausgeführt werden konnte, liess die Genauigkeit der Temperaturmessung zu wünschen übrig. Die Änderung der Temperatur konnte zwar in den oben angegebenen Grenzen genau beobachtet werden; diese Änderung wird aber wahrscheinlich stets etwas später eingetreten sein, als in dem Teil des Zinkchlorids zwischen den beiden Elektroden, da die Lötstelle sich oberhalb der Elektroden befand und durch ein Glasrohr geschützt war. Die Ungenauigkeit kann 5 bis 10° betragen, wie aus der Differenz der drei einzelnen Beobachtungsreihen geschlossen werden kann, die gemacht wurden.

Die Beobachtungsreihe I wurde mit Platinelektroden ausgeführt. Das Maximum der Temperatur betrug 708°, das Minimum 244°. Die Elektroden waren nicht platiniert, zeigten aber im Zinkchlorid trotzdem ein gutes Minimum. Das Minimum in der $^1/_{50}$ n KCl war sehr flach, wurde aber bedeutend besser durch Parallelschaltung einer passenden Kapazität zum Vergleichswiderstand.

Die Beobachtungsreihen II und III wurden mit Silberelektroden ausgeführt, die ein vorzügliches Minimum sowohl in geschmolzenem Zinkchlorid, als auch in der Kaliumchloridlösung zeigten und von den Zinknebeln weit weniger angegriffen wurden. Nr. II erstreckte sich auf das Temperaturbereich 531 bis 261°, Nr. III von 580° bis 250°.

Um zu zeigen, wie weit die drei Beobachtungsreihen übereinstimmen, sind folgende beliebig herausgegriffene Zahlen angeführt. Die erste Spalte enthält das Leitvermögen, die drei anderen die Temperatur, bei der es beobachtet wurde.

x	I. Grad	II. Grad	III. Grad
0,1500	533	528	534,5
0,0280	406	401	407,5
0,0080	351	343	356
0,0023	306	300,5	308

Bei den Beobachtungsreihen II und III konnte auch der Schmelzpunkt des angewandten Zinkchlorids beobachtet werden, da der Galvanometerausschlag des Thermoelementes sich langere Zeit konstant erhielt. Er lag einmal bei 290°, das andere Mal bei 297°, also beträchtlich höher, wie er früher angegeben worden ist.

Die Werte aus den drei Beobachtungsreihen wurden graphisch aufgetragen. Aus den Kurven wurde dann für je 10° das Leitvermögen entnommen und aus den drei Werten das Mittel gebildet. Die so erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zinkchlorid. Das Leitvermögen x ist ausgedruckt in Ohm und Centimeter.

t	x	*t*	x	*t*	x
700	0,460	530	0,147	360	0,010 9
690	0,439	520	0,131	350	0,008 8
680	0,4185	510	0,118	340	0,007 0
670	0,399	500	0,104	330	0,005 0
660	0,375	490	0,093	320	0,003 8
650	0,354	480	0,0835	310	0,002 9
640	0,338	470	0,0750	300	0,001 86
630	0,323	460	0,0655	290	0,000 87
620	0,309	450	0,0570	280	0,000 48
610	0,295	440	0,0520	270	0,000 22
600	0,279	430	0,0445	260	0,000 11
590	0,261	420	0,0365	250	0,000 026*
580	0,238	410	0,0306	240	0,000 015*
570	0,214	400	0,0260	230	0,000 008*
560	0,1925	390	0,0221	225	0,000 006*
550	0,180	380	0,0144		
540	0,161	370	0,0138		

Die mit Stern (*) bezeichneten Werte sind sehr ungenau, da der zu messende Widerstand bereits über 10000 Ω betrug

Das Gebiet der Eigenleitfähigkeit wurde ferner von P. Walden gelegentlich seiner Untersuchungen uber anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel beruhrt („Zeitschr. f. anorg. Chemie“, Bd. 25, S. 209, [1900] und Bd. 29, S. 371 [1902]). Es wurden von ihm untersucht: Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphoroxytrichlorid, Arsentrichlorid, Schwefeldioxydichlorid, Schwefeloxydichlorid, Schwefelchlorür, Siliciumtetrachlorid, Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid, Antimontrichlorid, Wismuttrichlorid. Die Resultate stimmen meist mit denen von Hampe und anderen überein. Das Leitvermögen des Arsentrichlorids betrug bei 33° C. also 2° über dem Schmelzpunkt der Verbindung, $1{,}53 \cdot 10^{-6}$ in reziproken Ohm und bezogen auf den Centimeterwürfel. Das Leitvermogen entspricht also in der Grössenordnung demjenigen des destillierten Wassers.

6. Anhang I.

Leitvermögen des Glases, des Porzellans und des Quarzes.

Anhangsweise soll in folgendem das Leitvermögen des Glases, des Porzellans und des Quarzes behandelt werden. Einerseits sind die Daten über das Leitvermögen dieser Substanzen, sowie die Methoden ihrer Beobachtung von Wichtigkeit, weil bei der Bestimmung des Leitvermögens geschmolzener Salze diese Substanzen als Gefässe dienen, anderseits ist die Entwicklung der Anschauungen über das Leitvermögen speziell des Glases in innigem Zusammenhang mit der allgemeinen Entwicklung der Ansichten über das Gebiet des Leitvermögens und der Elektrolyse geschmolzener oder erhitzter Substanzen überhaupt.

Glas und Quarz.

Das Leitvermogen des Glases wurde von Cavendish („Franklin exp. and obs.“, Bd. 5, S. 411) im Jahre 1774 aufgefunden. Er erhitzte die untere Biegung eines U-formigen Rohres in einem Bade aus Eisenfeilspänen und senkte in die Schenkel beiderseits Drähte, deren Spitzen in der unteren Biegung nahe beieinander standen. Der eine war mit einem geladenen Elektroskop verbunden. Wurde der andere berührt, während das Eisenbad über 360° C. erhitzt war, so wurde das Elektroskop entladen, bei niederer Temperatur aber nicht.

Delaval (Priestley, „Geschichte der Elektrizitat“, deutsch von Krunitz, S. 150 [1772]) zeigte, dass auch verschiedene Steine Leitvermögen für Reibungselektrizität aufwiesen.

Aldini (Versuche, ubersetzt von Martens, Bd. 2, S. 76 [1804]) konnte die Kontraktion eines Froschpräparates dadurch erzeugen, dass er die beiden an Muskel und Nerv angelegten Metalle durch ein vor dem Lotrohr geschmolzenes Glasstuckchen verband.

Ritter („Gilberts Ann. d. Phys.“, Bd. 6, S. 471) sprach dem gluhenden Glase Isolationsfähigkeit zu, hingegen wurde das Leitvermögen des Glases von C. W. Pfaff („Gilberts Ann. d. Phys.“, Bd. 7, S. 240 [1801]) gelegentlich seines Versuches, die statische mit der galvanischen Elektrizität zu identifizieren, aufs neue bestätigt. Zwei Drähte (Silber und Zink) wurden in einem Glasrohr in einer Entfernung von zwei Linien angebracht. Bei mässigem Erhitzen leitete der so vorgerichtete Apparat weder die galvanische Elektrizität, noch diejenige einer schwach geladenen Leydener Flasche. Bei starkem Glühen und anfangendem Schmelzen des Glases trat jedoch für beide Elektrizitäten Leitung ein. Die Versuche von Pfaff wurden von Ritter („Gilberts

Ann. d. Phys.", Bd. 9, S. 290 [1801]) wiederholt und bestätigt, der bei dieser Gelegenheit sogleich die Frage aufwarf, ob diese Leitung eine metallische oder elektrolytische sei, ohne sie jedoch zu beantworten.

Faraday (Experimentaluntersuchungen über Elektrizität, „Ostwalds Klassiker" Nr. 87, S. 40) stellte dann im Jahre 1834 fest, dass die Leitung eine elektrolytische ist, wobei er nebenher über die Gläser den klassischen Satz aufstellt: „Viele derselben, die aus Kieselerde, Alkali und Bleioxyd gebildet sind, lassen sich für kaum mehr als blosse Lösungen der Substanzen ineinander ansehen." Man sollte nun meinen, dass hiernach bis auf die notwendigen quantitativen Messungen der entsprechenden Verhältnisse und Faktoren diese Angelegenheit im Prinzip hätte erledigt sein können. Allein es scheint, als ob sich die Physiker nicht ohne weiteres an die Anschauung Faradays, wonach das Leitvermögen des Glases ein elektrolytisches ist, gewöhnen konnten. Zahlreiche weitere Versuche wurden daher unternommen, um diese Anschauung zu erhärten.

Nach Becquerel („Compt. rend.", Bd. 38, S. 760 und 905 [1854]) beginnt das Leitvermögen des Glases bei 300° C.

Nach Buff („Ann. d. Chemie", Bd. 90, S. 257 [1854]) schon bei 200° C. Buff benutzte zu seinen Versuchen Glasgefässe von sehr geringer Wandstärke in Form von Probierröhrchen, die mit Quecksilber gefüllt waren und erhitzt wurden. Buff versuchte auch, das Leitvermögen zu bestimmen und entdeckte die Tatsache, dass sich Polarisation im Glase ausbildet. Er stellte seine Resultate über das Leitvermögen des Glases in folgender Tabelle zusammen.

Temperatur	Leitungswiderstand
200	$2582{,}0 \cdot R$
250	$158{,}3 \cdot R$
300	$16{,}8 \cdot R$
350	$11{,}8 \cdot R$
400	$8{,}4 \cdot R$

R bedeutet den Widerstand eines Silberdrahtes von 345440 m Länge bei 1,5 mm Dicke.

Die Zahlen beziehen sich auf das von ihm angewendete Gefäss, mit welchem die Messungen ausgeführt wurden. Der Rauminhalt seiner Glaswand betrug 2973 mm^3 bei einer mittleren Dicke von 0,73 mm.

Die Frage, ob das Glas elektrolytisch leitet, wurde dann von W. Beetz („Pogg. Ann. d. Phys.", Bd. 92, S. 452 [1854]) nochmals aufgenommen. Um eine Substanz von möglichst einfacher und definierter Zusammensetzung anzuwenden, wurde ein schmales

Stäbchen Wasserglas über zwei Platinstreifen gelegt und so stark erhitzt, dass es auf denselben festschmolz. Bei stärkerer Erwärmung wurde es ein guter Leiter der Elektrizität. Beetz bemerkte hierbei ebenfalls das Auftreten der Polarisation. Für die Versuche mit gewöhnlichem Glase wurde dieses in Form dünner Röhren angewendet, in welche zwei sich nicht berührende Platindrähte angeschmolzen waren. Die verschiedenen Glassorten, welche angewandt wurden, begannen zwischen 200° und 220° C. für galvanische Ströme leitend zu werden, wobei die Drähte zugleich eine starke Polarisation annahmen. Um auch hier zu erfahren, ob elektrolytische Wirkung vorhanden sei, ordnete Beetz den Versuch mit Glas ebenso an wie denjenigen mit dem Wasserglase. Ein Glasstäbchen wurde auf zwei Platinstreifen aufgeschmolzen, so dass ein guter Kontakt mit dem Platin hergestellt war. Es wurde hierauf der Strom einer sechs bis zehnpaarigen Säule bis zu 2 Stunden auf das Stäbchen einwirken gelassen und dasselbe hierauf losgebrochen. Das Ende, welches auf dem negativen Blech gelegen war, wurde fein gerieben und mit Wasser befeuchtet. Unter sieben Versuchen fand bei zweien eine schwach basische Reaktion statt. Ein sicherer Beweis für die elektrolytische Leitung ergab sich, indem nach jedem Versuch das Stäbchen abgebrochen und durch ein frisches ersetzt wurde. Jedesmal entstand beim Erhitzen des Stabes ein Polarisationsstrom, woraus geschlossen werden kann, dass auf den Unterlagen sich Produkte der Elektrolyse abgesetzt hatten. Mit Reibungselektrizität wurden ähnliche Resultate erhalten.

Ausführlichere messende Versuche wurden dann des weiteren von Beetz („Pogg. Ann. d. Phys.", Jubelband, S 23 [1874]) angestellt. Er untersuchte drei verschiedene Glassorten, deren chemische Zusammensetzung bekannt war, und deren Gestalt eine möglichst genaue Berechnung der Beobachtungen gestattete. Die Untersuchung erstreckte sich auf das elektrolytische Leitvermögen dieser Gläser in der Wärme, auf die ursprüngliche Leitfähigkeit für statische Elektrizität und endlich auf deren Leitfähigkeit für Wärme. Aus den drei Glassorten I, II und III waren kreisrunde Scheiben von 67,8 mm Durchmesser geschnitten, deren Oberflächen mattgeschliffen wurden. Die mittlere Dicke der Platten l wurde mittels des Sphärometers ermittelt.

Die drei untersuchten Glassorten waren:

I. Weisses französisches Spiegelglas. Spezifisches Gewicht 2,544, Schmelzpunkt 1110° C., mittlere Dicke 1,789. Mittlere Zusammensetzung in Prozenten: Kalk 16, Tonerde 2,25, Magnesia 0,35, Eisenoxyd 0,52, Kali 3,60, Natron 9,48, Kieselsäure 67,80.

II. Grünes Flaschenglas. Spezifisches Gewicht 2,540, Schmelzpunkt 1080° C., mittlere Dicke 1,882. Mittlere Zusammensetzung in Prozenten: Kalk 12,55, Tonerde 2,48, Eisenoxyd 1,19, Mangan Spuren, Magnesia 0,55, Kali 6,53, Natron 8,68, Kieselsäure 68,02

III. Schweres Bleiglas aus der Hütte von Merz. Spezifisches Gewicht 4,701, Schmelzpunkt 700° C., mittlere Dicke 1,728. Zusammensetzung in Prozenten: Bleioxyd 67 bis 68, Kali ungefähr 4, ausserdem nur Kieselsäure.

Ein 4 cm hoher Glaszylinder von gleichem Durchmesser wie die Platten war auf diese so aufgeschliffen, dass ein flüssigkeitsdicht schliessendes Gefäss entstand. In einem eisernen Gefässe wurde Rosesches Metall eingeschmolzen und das Glasgefäss aufgesetzt und hierauf dasselbe auch im Innern mit dem Metallgemisch gefüllt. Die Widerstände wurden mittels der Kompensationsmethode gemessen. Um die Polarisation zu vermeiden, wurde der Strom immer nur momentan geschlossen. Die erhaltenen Daten wurden auf Koordinatenpapier aufgetragen und graphisch interpoliert (Fig. 57).

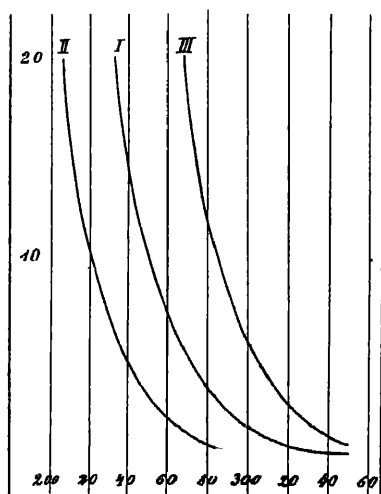



Fig 57

Folgende Tabelle für die Widerstände wird erhalten.

Temperatur	I	II.	III.	
200	1093200	326000	3394800	Mill. Q. E.
250	114670	35306	366722	„
300	17746	6252	66010	„
350	3442	1341	8864	„

Weitere Beobachtungen über das Leitvermögen des Glases finden sich bei Whitehouse („Chem. News“, Bd. 31, S. 265 [1875]) und ferner hat Sir W. Thomson allein („Proceed. of Roy. Soc.“, Bd. 23, S. 468 [1875]), sowie in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern eine sehr wertvolle und exakte Reihe von Untersuchungen dieses Gegenstandes durchgeführt. (Siehe: Perry, „Proc. of Roy. Soc.“, Bd. 23, S. 468 [1875]; Th. Gray, „Chem. News“, Bd. 45, S. 27 [1882]; „Beibl. d. Phys.“, Bd. 6, S. 500; Th. Gray, „Proc. of Roy. Soc.“, Bd. 34, S. 199 [1882]; „Beibl. d. Phys.“, Bd. 7, S. 302;

Th. Gray, A. Gray, J. J. Dobbie, „Proc. of Roy. Soc.“, Bd. 36, S. 488 [1884]; „Beibl. d. Phys.“, Bd. 9, S. 130). Diese Untersuchungsreihe bezieht sich ganz wesentlich darauf, das Leitvermögen des Glases bei gewohnlicher und nur wenig erhöhter Temperatur in Rücksicht auf Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung zu studieren und enthält umfassende Reihen sehr sorgfältig ausgeführter Messungen sehr verschiedener Glassorten. Hierbei kam es darauf an, möglichst stark isolierende Glaser zu erhalten, welche der Konstruktion des Quadrantelektrometers zu gute kommen sollten. Für die Zwecke der vorliegenden Schrift kommen diese Messungen weniger in Betracht, es sei daher nur kurz auf dieselben hingewiesen. Nach Perry lässt sich mit steigender Temperatur das Leitvermögen l von innen und aussen mit Wasser umgebener Glaskugeln durch die Formel $l = c \cdot a^{t-b}$ darstellen, wo a, b, c Konstanten sind, (bis etwa 200° C.). Gray findet, dass bei wiederholtem Erwärmen und Wiederabkuhlen das Leitvermögen des Glases zuweilen ab-, zuweilen zunimmt. Die schlechtest leitenden Glassorten waren nahezu ein Trisilikat aus Kali, Kalk und Natronsilikaten. Je grösser das spezifische Gewicht des Glases ist, desto schlechter leitete es. Besonders das Glas des Quadrantelektrometers, dessen spezifisches Gewicht = 3,172 war. Nach Primke („Dingl. Polytechn. Journ.“, Bd. 225, S. 175 [1877]), der das Glas des Quadrantelektrometers schon früher untersucht hatte, ergab dessen Analyse in Prozenten: Kieselsäure 58,77, Kali 9,28, Natron 3,77, Bleioxyd 28,18. Kalkgläser ändern ihr Leitvermögen mit der Dichte nicht so sehr, wie Bleigläser, da deren Dichte sich auch bei starker Änderung der chemischen Zusätze nur wenig andert. Der Widerstand verschiedener Gläser (Ohm/ccm) schwankte zwischen $125 \cdot 10^9$ (Reagiergläser) und $996 \cdot 10^9$ (französisches Glas). Nach Th. und A. Gray und Dobbie steigt der Leitungswiderstand der Flintgläser mit steigendem Gehalt an Blei und mit der Dichte, hingegen sinkt er mit wachsendem Natrongehalt. So ist z. B.:

Dichte	Spezifischer Widerstand	Kieselsäure Prozent	Bleioxyd Prozent
3,141	$8400 \cdot 10^8$	47,45	40,56
2,811	$453 \cdot 10^8$	62,26	19,88

Warburg („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 21, S. 622 [1884]), der die Elektrolyse des Glases untersuchte (siehe S. 104), kommt zu dem Schlusse, dass sich an der Anode wahrscheinlich eine schlecht leitende Schicht von Kieselsäure abscheidet.

Das Leitvermögen des Glases wurde ferner von G. Foussereau („Ann. de Chim et de Phys" [6], Bd. 5, S. 375 [1885]) untersucht. Er bediente sich hierbei folgender Methode (Fig. 58).

Der Elektrolyt befand sich in einem Zylinder AA'. Der positive Pol eines Elementes wurde mit der äusseren Elektrode A verbunden. Die innere Elektrode A' kommunizierte einerseits mit einer der Armaturen eines Kondensators, anderseits mit dem oberen Quecksilber eines Lippmannschen Kapillarelektrometers. Der negative Pol der Batterie war mit dem unteren Quecksilber des Elektrometers einerseits, anderseits mit der anderen Armatur des Kondensators verbunden

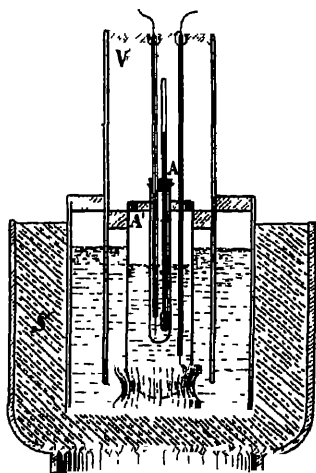



Fig 58

Das Gefäss AA' (siehe Fig. 58), vom Durchmesser 1 bis 2 cm, war mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen die eine Elektrode und das Thermometer hereinragte. Der zu messende Widerstand wird durch die Wand des zylindrischen Troges gebildet. Derselbe enthielt bis zu einer Hohe von 3 bis 6 cm eine leitende Flüssigkeit. Der Zylinder tauchte in ein äusseres Gefass A' ein, welches bis zur gleichen Höhe mit derselben Flüssigkeit angefüllt war, in welche ebenfalls eine Elektrode eintauchte. Von 60° bis 80° wurde konzentrierte H_2SO_4, darüber hinaus Quecksilber verwendet.

Zur Untersuchung kamen folgende Glasarten.

1. Gewohnliches weisses Glas, enthaltend Natron, Kalk und ein wenig Pottasche.
2. Böhmisches Glas, reich an Pottasche.
3. Bleiglas.

Die Resultate sind in nebenstehender Tabelle zusammengefasst.

Die spezifischen Widerstande lassen sich nach Foussereau in folgende Formeln zusammenfassen:

Böhmisches Glas:

$$\log W = 13{,}78300 - 0{,}049530 \cdot t + 0{,}0000711 \cdot t^2.$$

Gewohnliches Glas:

$$\log W = 15{,}00507 - 0{,}052664 \cdot t + 0{,}00000373 \cdot t^2.$$

Kristallglas:

$$\log W = 19{,}22370 - 0{,}088014 \cdot t + 0{,}00028072 \cdot t^2.$$

Temperatur	Böhmisches Glas	Gewöhnliches Glas	Kristallglas
105	—	—	$11{,}6 \cdot 10^{12}$
100	—	—	16,6
90	—	—	39,6
80	—	—	98,0
70	—	—	288,0
60	—	$0{,}784 \cdot 10^{12}$	988
50	$0{,}299 \cdot 10^{12}$	2,39	3420
45	0,509	4,34	6650
40	0,811	8,46	—
30	2,20	27,4	—
20	6,62	91,0	—
10	18,6	284	—
0	59,0	990	—
— 5	109	1730	—
—10	191	3530	—
—15	330	6330	—
—17	—	7970	—

Barus („Sillim. Americ. Journ.“ [3], Bd. 37, S. 339 [1889]) untersuchte den Einfluss der Dehnung auf den Widerstand des Glases und fand ihn sich dabei vermindernd. Bei Belastungen der untersuchten Objekte vom Widerstande etwa 10000 Ohm mit 2, 5, 20 kg änderte sich letzterer um 0,4, 1,2, 1,4 Prozent. Temperaturgebiet der Untersuchungen 0° bis 360° C.

E. Warburg und Tegetmeier bestimmten, nachdem sie die elektrolytische Leitung im Quarze nachgewiesen hatten („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 32, S. 442 [1887]), dieses Leitvermögen bei erhöhter Temperatur („Wied. Ann. d. Phys.“, Bd 35, S. 455 [1888]). Dasselbe erfolgt nur in der Richtung der Hauptachse (siehe S. 104). Sie fanden den spezifischen Leitungswiderstand bezüglich Quecksilber von 0° für verschiedene Schweizer und brasilianische Quarze, die in natürlichem Zustande wasserhell waren, in der Richtung der Hauptachse zwischen 2 und $7 \cdot 10^{11}$ bei 224° und Potentialdifferenzen von 200 bis 300 Volt per Millimeter. Ein sehr dunkler Rauchquarz, unter ähnlichen Bedingungen wie die anderen Quarze untersucht, zeigte einen ungleich höheren Widerstand, nämlich von $1200 \cdot 10^{11}$.

Eine Platte aus diesem Rauchquarz wurde 24 Stunden lang einer Temperatur von 300° ausgesetzt und wurde hierdurch vollständig entfärbt. Aufs neue untersucht, zeigte die Platte zuerst denselben hohen Widerstand wie zuvor, allein derselbe nahm ziemlich

schnell unter der Wirkung des Stromes ab und war in 38 Stunden auf $80 \cdot 10^{11}$ gesunken.

W. H. Schultze („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 31, S. 661 [1889]) verglich das Leitvermögen des Glases mit demjenigen des Glimmers nach den Methoden von Warburg. Er fand es ebenfalls elektrolytisch und erheblich kleiner als dasjenige des Glases. Für Glimmer ergab sich ein spezifisches Leitvermögen von $\varkappa = 1 \cdot 10^{-15}$ bis $12 \cdot 10^{-15}$ pro Kubikcentimeter, während er für Glas ein Maximum $\varkappa = 196 \cdot 10^{-15}$ fand.

F. Tegetmeier („Wied. Ann. d. Phys.", Bd. 41, S. 18 [1890]) setzte die Versuche von Warburg und von Warburg und Tegetmeier über Leitvermögen und die Elektrolyse von Quarz und Glas fort. Nachdem erwiesen war, dass bei der Elektrolyse einer senkrecht zur Hauptachse geschnittenen Platte von Bergkristall, wenn Natriumamalgam die Anode bildet, Natrium nach Massgabe des Faradayschen Gesetzes durch die Platte hindurchwandert (siehe S. 104), folgte, dass im Bergkristall Natrium oder ein durch Natrium ersetzbares Metall vorhanden sein muss, und in der Tat ergab die Analyse des zu diesen Versuchen benutzten Materials die Anwesenheit von Alkalimetall. Um nun die Ansicht von Warburg und Tegetmeier, dass das Alkalimetall im Bergkristall in Gestalt einer festen Lösung von Natriumsilikat enthalten sei, zu stützen, führte Tegetmeier eine Reihe von Analysen mit verschiedenen Bergkristallsorten aus, die in der Tat stets die Anwesenheit von Alkalimetall ergaben.

Die Deutung des Leitvermögens des Glases und Bergkristalles als eines elektrolytischen, wie sie von Warburg und Tegetmeier gegeben wurde, ist jedoch merkwürdigerweise nicht unwidersprochen geblieben. J. Curie gibt in seiner Arbeit „Experimentaluntersuchungen über die Leitfähigkeit der Dielektrika („Lum. electr.", Bd. 28, S. 221, 255, 318 [1888]) eine andere Erklärung. Curie beobachtete, wie dies schon Warburg getan hat, die bedeutende Widerstandszunahme senkrecht zur Hauptachse geschnittener Bergkristalle beim Durchgang des elektrischen Stromes in dem Fall, dass eine Belegung von Goldblatt, Stanniol oder auch reines Quecksilber die positive Elektrode bildete. Ferner ergab eine Reihe von Versuchen, die Curie mit solchen Platten anstellte, das Resultat, dass sowohl die Höhe der Temperatur als auch die Dauer des Erhitzens von wesentlichem Einfluss auf das elektrische Leitvermögen der Platten war. Eine Widerstandszunahme zeigten dieselben schon dann, wenn sie eine Zeit lang bei einer Temperatur von 200° erwärmt wurden. Auf helle Weissglut erhitzter Bergkristall zeigte

nach dem Abkuhlen nur noch Spuren von Leitung. Curie erklärt diese Eigentümlichkeiten dadurch, dass er annimmt, es sei Wasser oder eine wässerige Lösung eines Salzes im Bergkristall enthalten, und zwar in Röhren oder Kanälen, die mit der kristallographischen Hauptachse parallel laufen. Der Durchmesser dieser Kanale, die weder durch das Mikroskop noch durch andere Hilfsmittel nachzuweisen sind, musste von der Grossenordnung der Moleküle sein.

Dass der im Bergkristall enthaltene Elektrolyt eine wasserige Lösung sei, nimmt auch J. Beckenkamp („Zeitschr. f. Kristallographie", Bd. 15, S. 511 [1889]) an. Er denkt sich, dass diese Lösung in äusserst feiner, gleichmässiger Verteilung etwa intramolekular die ganze Quarzmasse durchdringt. Auch fur das Glas scheint ihm diese Deutung der Tatsachen wahrscheinlicher, als die Annahme einer grösseren Menge von Natriumsilikat, wie dies Warburg und Tegetmeier voraussetzten.

Tegetmeier (l. c., siehe S. 236) unterwarf diese Ansichten einer Prufung, indem er nunmehr die Einwanderung von Lithium in die Gläser und Quarze durch Elektrolyse nachwies (siehe Faradaysches Gesetz, S. 104). Bei diesen Versuchen mass er auch die Widerstandsverhältnisse dieser Substanzen. Der Widerstand der untersuchten Platten änderte sich, wenn Lithiumamalgam die Anode bildete, nur wenig und nahm ebenso, wie der Widerstand von Quarzplatten, bei denen sich Natriumamalgam an der Anode befand, nach einiger Zeit einen konstanten Wert an. Diese Erscheinung ist stets ein sicherer Beweis dafür, dass das an der Anode befindliche Metall im Bergkristall elektrolytisch wandert. Bei Anwendung von Kaliumamalgam findet hingegen eine bedeutende Widerstandszunahme der Platten statt und schliesslich ein fast gänzliches Verschwinden des Stromes. Dies zeigen folgende Versuche.

Versuch mit Natriumamalgam an der Anode.

	Dicke der Platten in Millimetern	Temperatur in Grad C.	Widerstand in Siemenseinheiten 15 Minuten nach Stromschluss	Dauer des Versuches in Stunden	Widerstand der Platten in Siemenseinheiten nach dieser Zeit
Glas .	2,24	225	$2,11 \cdot 10^6$	26	$2,09 \cdot 10^6$
Quarz . .	1,4	166	$21,4 \cdot 10^6$	30	$17,7 \cdot 10^6$

Versuch mit Kaliumamalgam an der Anode.

	Dicke der Platten in Millimetern	Temperatur in Grad C.	Widerstand in Siemenseinheiten 15 Minuten nach Stromschluss	Dauer des Versuches in Stunden	Widerstand der Platten in Siemenseinheiten nach dieser Zeit
Glas . .	1,2	230	$2,8 \cdot 10^6$	21	$34,2 \cdot 10^6$
Quarz .	1,46	226	$6,6 \cdot 10^6$	14	$72,0 \cdot 10^6$

Bei diesen Versuchen konnte aber Kalium im kathodischen Quecksilber nicht nachgewiesen werden, während Lithium nachgewiesen werden konnte. Bei den Versuchen bildet sich Lithiumglas, welches durch seine schneeweisse Farbe dem Auge sichtbar wird, so dass man den Verlauf der Einwanderung des Lithiums verfolgen kann. In folgendem sind einige Widerstandsmessungen für Quarz- und Glasplatten angeführt, bei welchen sich Lithiumamalgam an der Anode befand.

Versuch mit Lithiumamalgam an der Anode.

	Dicke der Platten in Millimetern	Temperatur in Grad C	Widerstand in Siemenseinheiten 15 Minuten nach Stromschluss	Dauer des Versuches	Widerstand der Platten in Siemenseinheiten nach dieser Zeit
Glas	1,0	255	$1{,}7 \cdot 10^{6}$	10 Tage	$3{,}66 \cdot 10^{6}$
Quarz . .	1,3	177	$5{,}17 \cdot 10^{6}$	20 Stunden	$7{,}3 \cdot 10^{6}$

Eine Zunahme des Widerstandes von Quarz und Glasplatten fand stets statt, wenn Lithium in die betreffenden Platten elektrolytisch eingeführt wurde. Es scheint also, dass Lithiumglas etwas schlechter leitet als Natriumglas. Die spezifischen Widerstände, die bei den verschiedenen Glassorten bei 220° C. zwischen $1{,}2 \cdot 10^{11}$ und $5 \cdot 10^{11}$ schwankten, änderten sich nicht infolge des Durchwanderns des Natriums. Zur Beantwortung der Frage, ob eine wässerige Lösung im Glase oder im Bergkristall vorhanden ist, welche leitet, wurde aus einem wasserklaren Bergkristall ein Würfel geschnitten und sämtliche Flächen desselben poliert. Es wurden nun mit diesem Würfel eine Reihe äusserst sorgfältiger Wägungen bei gewöhnlicher Temperatur und nachdem der Würfel auf 300° erhitzt worden war, ausgeführt, welche beweisen, dass der Würfel sein Gewicht durch Erhitzen auf 300° nicht veränderte. Es ist ferner anzunehmen, dass, wenn im Bergkristall sich Kanäle mit wässeriger Lösung parallel der Hauptachse befinden, sich senkrecht zur Hauptachse geschnittene Platten beim Einlegen in Fuchsinlösung färben würden, was nicht der Fall ist. Des weiteren wurden Platten im Muffelofen in kleinen Tiegeln aus feuerfestem Ton in Sand eingebettet und letztere nebst Schmelzproben von Gold, Kupfer, Nickel und Platin in Graphittiegeln 12 Tage lang den verschiedensten Temperaturen ausgesetzt. Die Temperaturen des in einer Fabrik befindlichen Ofens betrugen an den verschiedenen Stellen, an die der Tiegel gesetzt wurde, zwischen 1000 und 1600°, wobei das Platin zusammenschweisste. Die in den Tiegeln enthaltenen Platten waren, trotzdem sehr langsam angeheizt

und abgekühlt wurde, grösstenteils zersprungen, doch reichten die Bruchstücke aus, um Widerstandsmessungen vornehmen zu können. Die Ursache des Zerspringens liegt nach Le Chatelier („Compt. rend.", Bd. 108, S 1046 [1889]; Bd. 190, S. 264 [1890]; Bd. 110, S. 399 [1890]) in der bedeutenden Ausdehnung, die der Bergkristall bei einer Temperatur von 570° erleidet Die Widerstandsmessungen ergaben, dass die hohe Temperatur keinen wesentlichen Einfluss auf das Leitvermögen des Bergkristalles ausgeübt hatte. Um zu beweisen, dass nicht eine Wiederaufnahme von Wasser nach dem Erkalten stattgefunden hatte, wurden aus einem Bergkristall zwei gleich grosse Platten geschnitten. Eine der Platten wurde mit Natriumamalgam an der Anode in den elektrolytischen Apparat eingesetzt und der Widerstand bei 230° bestimmt. Die andere Platte wurde ohne Natriumamalgam auf 300° erhitzt, eine wesentliche Verschiedenheit des Widerstandes der beiden Platten trat hierbei nicht auf Tegetmeier geht hierauf dazu über, eine Überschlagsrechnung anzustellen, wie viel Wasser in den Gläsern vorhanden sein müsste, um nach den elektrolytischen Versuchen die Lösung des Natriumsilikates zu erklären, und findet hierbei eine Menge, die nach der Darstellungsmethode der Gläser auf feuerflüssigem Wege als unwahrscheinlich gross sich ergibt. Ferner fand Tegetmeier den elektrischen Leitungswiderstand des Quarzes in der Richtung seiner Hauptachse nicht sehr verschieden von demjenigen des Glases. Nach den Analysen beträgt die im Bergkristall enthaltene, leitende Substanz nur $^1/_{1240}$ bis $^1/_{3800}$ seines Gewichts. Würde der Bergkristall durch glasartige, in der Richtung seiner Hauptachse ihn durchziehende Fäden leiten, so müsste sein spezifischer Leitungswiderstand 1240 bis 3300mal grösser, als der des Glases sein, was nach den Versuchen nicht der Fall ist, oder die glasartige leitende Substanz der Fäden müsste ein Leitvermögen haben beinahe 1000mal grösser als das der bekannten Gläser Aus diesem Grunde kommt Tegetmeier zu der Ansicht, dass der Bergkristall in der Richtung seiner Achse als homogener Körper leitet, und dass die leitende Substanz, welche in ihm in grosser Verdünnung enthalten ist, an der Kristallstruktur teilnimmt und in ihm ein viel grösseres molekulares Leitvermögen besitzt als im Glase.

Porzellan.

Das Leitvermögen des Porzellans wurde von Foussereau nach derselben Methode bestimmt, nach der er das Leitvermögen des Glases gemessen hatte (l. c., siehe S. 234), seine Resultate sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Spezifischer Widerstand des Porzellans.

210	$0{,}00651 \cdot 10^{12}$
200	0,0134
190	0,0255
180	0,0521
170	0,115
160	0,212
150	0,416
140	0,781
130	1,61
120	3,44
110	7,47
100	16,1
90	38,5
80	93,6
70	224
60	751
50	2150

$$\log W = 17{,}73408 - 0{,}051969 \cdot t + 0{,}000072133 \cdot t^2.$$

In einer weiteren Arbeit untersuchte L. Poincaré („Ann. de Chim. et de Phys." [6], Bd. 21, S. 328 [1890]) das Leitvermogen des Porzellans noch einmal. Die Versuchsanordnung war folgende (Fig. 59).

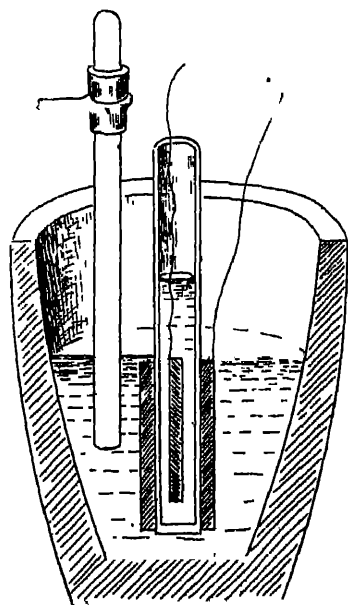



Fig. 59.

Ein einseitig geschlossenes zylindrisches Rohr, das mit geschmolzenem Salz gefüllt ist, taucht in einen mit dem gleichen geschmolzenen Salz gefüllten Tiegel. Zwei Silberelektroden führen den Strom zu, die eine von innen, die andere von aussen. Zwei andere Elektroden dienen dazu, die Potentialdifferenz an verschiedenen Stellen des Rohres zu ermitteln.

Die Resulate sind in folgender Tabelle wiedergegeben, sie beziehen sich auf Porzellan von Bayeux. Die absoluten Werte wurden aus der Formel erhalten:

$$L_t = \frac{\ln \frac{r_e}{r_i}}{2 \pi h \cdot W t}.$$

Es bedeutet:

W_t = gemessener Widerstand bei der Temperatur t C.

r_e = mittlerer äusserer Radius.

r_i = innerer Radius.

h = Höhe des stromdurchflossenen Zylinders.

$h = 6{,}2$ cm; $r_e = 0{,}97$ cm; $r_i = 0{,}65$ cm.

$$\frac{r_e}{r_i} = 1{,}492 \log \text{vulg} \frac{r_e}{r_i} = 0{,}1733 \log \text{nat} = 0{,}3987.$$

Temperatur	Leitvermögen gefunden	Leitvermögen berechnet
400	$6{,}8 \cdot 10^{-6}$	$8{,}6 \cdot 10^{-6}$
450	11,2	12,0
500	14,9	15,5
550	18,2	19,0
600	23,0	22,6
650	26.5	26,2
700	28,9	29,9
750	33,0	33,7
800	39,8	37,5
850	43,8	41,4
900	50,2	45,4

Die berechneten Werte wurden nach der Formel erhalten:

$$L = (0{,}0573 \cdot t + 0{,}0000125 \cdot t^2 - 16{,}30) \cdot 10^{-6}.$$

Diese Formel gilt jedoch nur zwischen 500° und 800° C.

7. Anhang II.

Verschiedene Literaturangaben über das Leitvermögen von Oxyden, Sulfiden und Seleniden.

Im folgenden sei noch eine Reihe von Literaturstellen wiedergegeben, welche meist eine Berücksichtigung in diesem Buche nicht erfahren haben, weil sie sich fast durchweg auf feste (kalte oder erhitzte) Substanzen beziehen. Dieselben ergänzen die in dem Buche hierüber gemachten Angaben. Auf Vollständigkeit sind die folgenden Zitate nicht kontrolliert worden, doch dürften die wesentlichsten Arbeiten darunter sein.

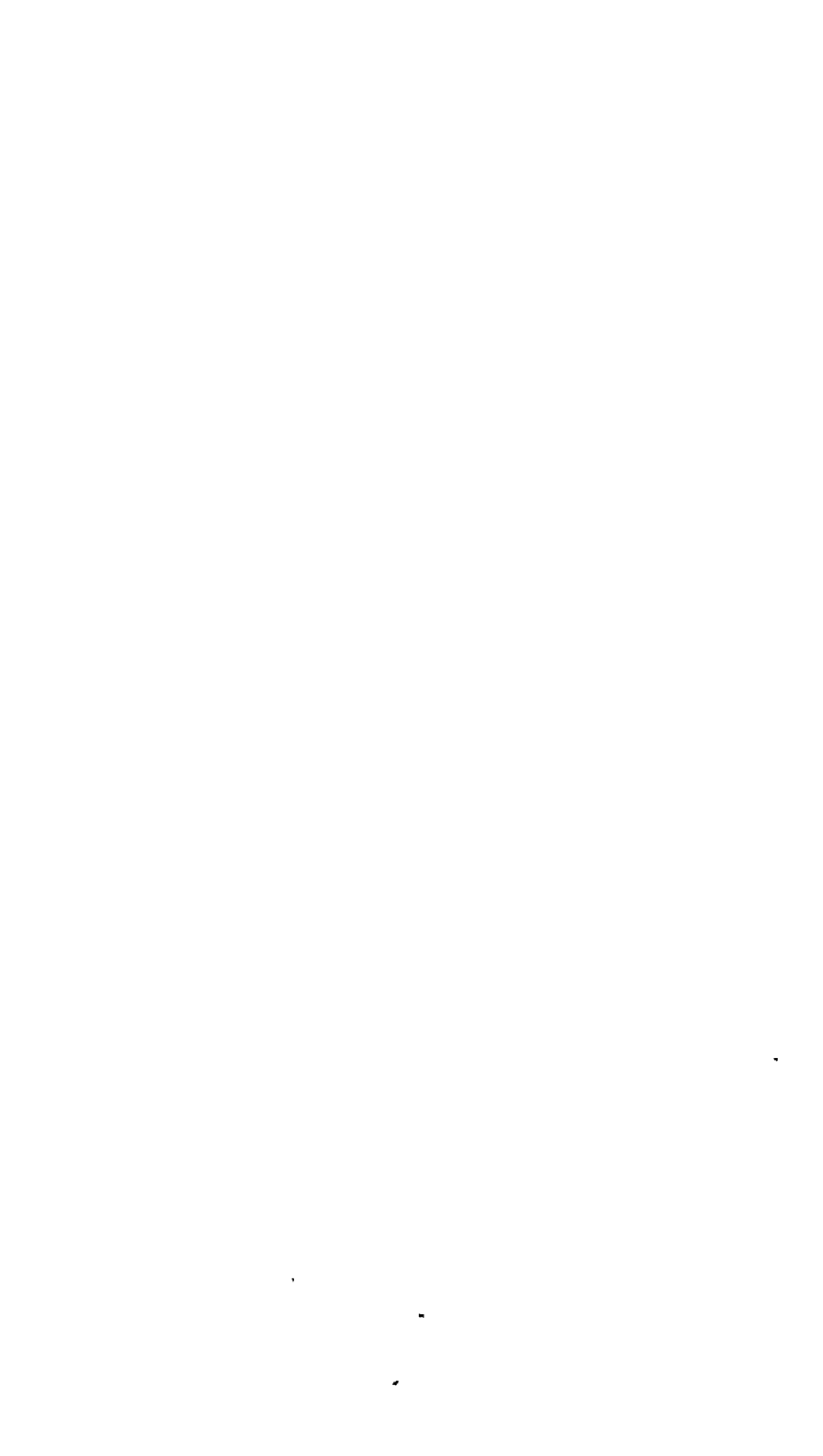
Oxyde.

1801. H. Davy, „Journ. of the Roy. Inst.“, S. 53 (1802).

1833 Faraday, „Phil. Trans.“, S. 507 (1833); „Ostwalds Klassiker“ Nr. 86, IV. Reihe.

1838. Munck af Rosenschöld, „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 43, S. 193 u. 440.
1861. Lapschin und Tichanowitsch, „Bull. Acad. Petersb.“, Bd. 4.
1875. du Moncel, „Compt. rend“, Bd. 81, S. 514.
1876. Beetz, „Pogg Ann. d. Phys.“, Bd. 158, S. 653.
1878. Bleekrode, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 3, S 161.
1878. F. Braun, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 4, S. 476.
1883. F. Braun, „Wied. Ann. d. Phys“, Bd. 19, S. 340.
1887. Warburg und Tegetmeier, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 32, S. 447
1888. Warburg und Tegetmeier, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 35, S. 455.
1898. F. Beijerinck, „Jahrb. d. Mineral.“ (1897/98), Beil. Bd. 11, S. 403; „Beibl“ Bd. 22, S. 328 (1898).
1891. J. Rosenthal, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 43, S. 700.
1899. Burnie und Lee, „The Electrician“, Bd. 43, S. 75.
1899. Nernst, „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 6, S. 41.
1900. Nernst und Reynolds, „Gottinger Nachrichten“, Bd. 3, S. 328.
1900. Nernst und Wild, „Zeitschr. f. Elektrochemie“, Bd. 7, S. 373.
1900. F. Streintz, „Drudes Ann. d Phys.“; Bd. 3, S. 1.
1901. F. Streintz, „Wiener Akademie-Ber.“ (1901), S. 171, „Beibl“, Bd. 26, S. 1080 (1902).
1902. Bose, „Drudes Ann. d. Phys.“, Bd. 9, S. 164 (1902).
1902. F. Streintz, „Beibl.“, Bd. 27, S. 570 u 571 (1902); „Phys. Zeitschr.“, Bd. 4, S. 106 (1902)

Sulfide.

1833. Faraday, „Exp. Res.“ § 433; „Ostwalds Klassiker“ Nr. 86, IV. Reihe.
1838. Munck af Rosenschöld, „Pogg Ann d. Phys“, Bd. 43, S. 193 u. 240.
1847. G. Karsten, „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 71, S. 239
1851. Hittorf, „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 84, S. 1.
1867. Riess, „Reibungselektrizität“, Bd. 1, S. 34; „Abhandlungen“, Bd. 1, S. 1.
1874. F. Braun, „Pogg. Ann. d. Phys.“, Bd. 153, S. 556.
1875. Du Moncel, „Compt. rend.“, Bd. 81, S. 514.
1875. Dufet, „Compt. rend.“, Bd. 81, S 628.
1877. F. Braun, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd. 1, S. 95.
1878. F. Braun, „Wied. Ann. d. Phys.“, Bd 4, S. 476.

Autoren-Register.

Ein Stern (*) hinter der Seitenzahl bedeutet, dass an dieser Stelle mit dem Autorennamen gleichzeitig ein Literaturnachweis verbunden ist

Sachregister.